

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**PLAZMONICKY AKTIVNÍ NANOSTRUKTURY PRO
OPTICKÉ FILTROVÁNÍ**

PLASMONICALLY ACTIVE NANOSTRUCTURES FOR OPTICAL FILTERING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Beáta Idesová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Katarína Rovenská

BRNO 2021

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá barevnými optickými filtry tvořenými plazmonicky aktivními nanostrukturami a zkoumá parametry, jimiž je možné spektrální propustnost takovýchto filtrů ovlivňovat. Pomocí elektronové litografie a selektivního reaktivního iontového leptání byly vyrobeny plazmonické děrové filtry v hliníkovém filmu na křemenném substrátu. Vytvořená pole nanostruktur, plnící funkce optických filtrů, se lišila tvarem a velikostí nanostruktur, jejich vzájemnou vzdáleností a uspořádáním v polích. Vliv těchto faktorů na transmisní spektra plazmonických filtrů byl experimentálně analyzován pomocí optické spektroskopie. Většina z pozorovaných změn transmisních spekter byla v souladu s rešeršní studií, jež je taktéž součástí této práce. Nejvyšší selektivita barevného filtrování byla pozorována u struktur tvaru rozdělených čtverců, které zároveň vykazovaly poměrně vysokou míru transmisivity.

KLÍČOVÁ SLOVA

plazmonické barevné filtry, elektronová litografie, optická spektroskopie

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with optical color filters composed of plasmonically active nanostructures and studies the parameters which influence the performance of such filters. Using electron beam lithography and selective reactive ion etching, plasmonic hole-like filters were prepared in alumina film on fused silica substrate. The fabricated arrays of nanostructures, acting as optical filters, varied in shape and size of the nanostructures, distances among the nanostructures and their lateral arrangement within the arrays. The influence of these factors on transmission spectra of plasmonic filters was experimentally analysed using optical spectroscopy. A majority of the observed alternations of the measured transmission spectra was consistent with the research study which is, as well, part of this thesis. The highest color filtering selectivity was observed in arrays with divided square structure shape which also exhibited decent transmittance.

KEYWORDS

plasmonic color filters, electron beam lithography, optical spectroscopy

IDESOVÁ, Beáta. *Plazmonicky aktivní nanostruktury pro optické filtrování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2021, 47 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Katarína Rovenská

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení autora: Beáta Idesová
VUT ID autora: 209386
Typ práce: Bakalářská práce
Akademický rok: 2020/21
Téma závěrečné práce: Plazmonicky aktivní nanostruktury pro optické filtrování

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno
.....
podpis autorky*

*Autor podepisuje pouze v tištěné verzi.

Moje velké díky patří především Ing. Kataríně Rovenské za skvělé vedení této bakalářské práce, za nespočet cenných rad týkajících se nejen praktické výroby vzorků a teoretického pochopení zkoumané problematiky, ale hlavně za její nekonečnou trpělivost a čas, který mi věnovala v průběhu celé práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům, zejména Barči a Lukášovi, za podporu nejen během psaní této práce, ale po celou dobu studia. Bez nich by tato práce jen těžko vznikla.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Beáta Idesová

Obsah

Úvod	3
1 Elektromagnetické vlastnosti kovů	5
1.1 Dielektrická funkce	5
1.2 Drudeho model – dielektrická funkce kovů	7
2 Plazmonika	9
2.1 Povrchové plazmonové polaritony	9
2.2 Lokalizované povrchové plazmony	11
2.3 Optické nanoantény pro generování barev	13
3 Optické filtrování pomocí plazmonicky aktivních nanostruktur	17
3.1 Úvod do problematiky – mimořádná optická transmise	18
3.2 Vliv vzdáleností a vzájemného uspořádání nanostruktur	19
3.3 Vliv velikosti a tvaru nanostruktur	21
3.4 Vliv materiálu	23
4 Výroba vzorků	25
4.1 Příprava vzorků pro elektronovou litografii	25
4.2 Elektronová litografie	26
4.3 Reaktivní iontové leptání	29
4.4 Výsledky	30
5 Výsledky měření	33
5.1 Optická spektroskopie	33
5.2 Vliv tvaru základní buňky	34
5.3 Vliv velikosti struktur	36
5.4 Vliv periody	37
5.5 Vliv tvaru struktur	38
Závěr	41
Literatura	43

Úvod

Optické filtrování v tom nejširším slova smyslu můžeme zaznamenat všude kolem nás – i barvy předmětů, které pozorujeme, vznikají svým způsobem optickou filtrací. V běžném životě spatřujeme transmisní optické filtrování, kterým se tato práce zabývá, u barevných skel, u brýlí, v technice se vyskytují zejména u fotoaparátů a kamer, kde se uplatňují u barevných čipů. Dodnes plní funkci optického filtru zejména pigmenty a barviva, která jsou například pro dekorativní barevná skla či brýle naprosto dostačující. S technickým pokrokem se cílí na čím dál tím menší rozměry každodenních zařízení a zároveň je také kladen důraz na jejich vysokou kvalitu. Kvalitní optický filtr by tak měl kromě malých rozměrů poskytovat současně vysoké prostorové rozlišení. Optické filtry tvořené plazmonicky aktivními nanostrukturami by byly pro tyto účely zajímavým řešením nejen proto, že disponují nejen velmi malými rozměry a vysokým prostorovým rozlišením, ale také pro snadnou variabilitu jejich optických vlastností dosažitelnou pouhými změnami použitého materiálu či geometrických parametrů nanostruktur, jež je tvoří. Mezi tyto parametry patří zejména velikost a tvar struktur, jejich vzájemné uspořádání a vzdálenost. Laděním těchto geometrických faktorů jsme schopni vyrobit širokou paletu různých barev. Kromě toho, že pomocí plazmonických filtrů můžeme generovat barvy, můžeme také vhodnou volbou parametrů polí nanostruktur docílit filtrace světla v závislosti na jeho polarizaci. Kombinace těchto atraktivních vlastností by mohla být využita právě pro optické aplikace, kde by pole plazmonicky aktivních nanostruktur mohla nahradit více optických prvků.

V první kapitole této bakalářské práce jsou stručně popsány elektromagnetické vlastnosti kovů a je názorně odvozena jejich dielektrická funkce. Druhá kapitola shrnuje, čím se zabývá plazmonika a popisuje ústřední pojmy, které ji provází, jako je povrchový plazmonový polariton a lokalizovaný povrchový plazmon. Je zde také naznačeno, jakým způsobem dochází ke generování barev pomocí plazmonických nanostruktur. Ve třetí kapitole byla provedena rešeršní studie optického filtrování pomocí polí plazmonicky aktivních nanostruktur. Tato kapitola se zabývá faktory, jimiž lze ovlivnit optické vlastnosti plazmonických děrových filtrů – konkrétně velikostí a tvarem nanostruktur, vzájemnou vzdáleností a vzájemným uspořádáním struktur, ale také vlivem použitého materiálu kovového filmu. Následuje čtvrtá kapitola, která pojednává o výrobě optických filtrů pomocí elektronové litografie a selektivního reaktivního iontového leptání. Je zde popsána výroba dále analyzovaného optického filtru sestávajícího z různých tvarů nanostruktur u nichž se mění výše zmíněné geo-

metrické parametry. V poslední kapitole jsou zaznamenány výsledky transmisní optické spektroskopie, kdy byly zkoumány vlivy měnících se geometrických parametrů polí nanostruktur na výsledné optické vlastnosti vyrobených plazmonických filtrů – jevy analyzované u transmisních spekter jednotlivých polí struktur byly v dobré shodě s provedenou řešeršní studií.

1 Elektromagnetické vlastnosti kovů

Optické vlastnosti kovů jsou ovlivňovány frekvencí dopadajícího záření. Pro frekvence v oblasti viditelného spektra vykazují kovy silnou povrchovou odrazivost, což způsobuje, že pouze zanedbatelná část elektromagnetického vlnění je povrchem kovu propuštěna a může se ním šířit. Pro vyšší frekvence je propustnost povrchu výrazně větší – až při frekvencích ultrafialového záření nabývají kovy dielektrického charakteru, kdy je šíření vlny kovem i přes existenci tlumení do jisté míry umožněno [1, s. 6]. K tomu, abychom mohli tyto jevy blíže zkoumat, budeme definovat v následující podkapitole dielektrickou funkci.

1.1 Dielektrická funkce

Vlnění šířící se prostředím může vykazovat časovou a prostorovou disperzi. Časová disperze se vztahuje k jevu, kdy odezva látky na změnu vnějšího pole přichází se zpožděním. Prostorová disperze odpovídá situaci, kdy je odezva na vnější pole v daném bodě ovlivněna také okolím tohoto bodu. Tyto disperzní vlastnosti popisuje komplexní dielektrická funkce $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$, kde \mathbf{k} je vlnový vektor a ω představuje úhlovou frekvenci daného vlnění.

Abychom tuto dielektrickou funkci našli, vyjdeme z makroskopických Maxwellových rovnic v následujícím tvaru:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{ext}}, \quad (1.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (1.1d)$$

Tyto rovnice spojují dohromady pole elektrické indukce \mathbf{D} , pole elektrické intenzity \mathbf{E} , pole magnetické indukce \mathbf{B} a pole magnetické intenzity \mathbf{H} s hustotou vnějších nábojů ρ_{ext} a hustotou vnějších proudů \mathbf{J}_{ext} , kdy vnější náboje a vnější proudy odpovídají veličinám, jež ovlivňují námi zkoumaný systém. Makroskopické rovnice jsou pro nás výhodné, protože se nezabývají mikroskopickými projevy – jednotlivými interakcemi mezi nabitými částicemi a elektromagnetickými poli. Tyto mikroskopické projevy je možno v našem přiblížení zanedbat a počítat pouze s průměrnými hodnotami veličin uvažovanými pro větší rozměry [1, s. 6]. Výše zmíněná pole jsou

navzájem dále provázána pomocí polarizace \mathbf{P} a magnetizace \mathbf{M} takto:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.2a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (1.2b)$$

kde ε_0 , μ_0 jsou elektrická permitivita vakua a magnetická permeabilita vakua. V dalším výkladu se omezíme na lineární a izotropní látky, pro které můžeme zavést vztahy:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (1.3a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (1.3b)$$

kde ε je dielektrickou konstantu daného materiálu. Pokud navíc uvažujeme i látky nemagnetické, pak $\mu = 1$ je relativní permitivita nemagnetických materiálů [1, s. 8]. Lineární závislost mezi \mathbf{D} a \mathbf{E} je možné definovat také použitím elektrické susceptibility χ , která charakterizuje schopnost polarizace látky při přiložení pole o dané elektrické intenzitě a vystupuje jako konstanta úměrnosti mezi \mathbf{P} a \mathbf{E} takto:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (1.4)$$

Dosazením rovnic (1.3a) a (1.4) do rovnice (1.2a), získáváme pro dielektrickou konstantu ε vztah

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (1.5)$$

Výše uvedená rovnice pro dielektrickou konstantu je platná pouze pro materiály, které nevykazují prostorovou ani časovou disperzi. Protože kovy mezi tyto materiály nepatří [1, s. 8], je potřeba zavést obecnější vztah. Využitím Fourierovy transformace lze ukázat, že ε je funkcí úhlové frekvence ω a vlnového vektoru \mathbf{k} dopadajícího elektromagnetického záření. Pokud budeme uvažovat dlouhovlnnou aproximaci, kdy vlnová délka λ dopadajícího vlnění je větší než charakteristické rozměry daného materiálu (mřížková konstanta materiálu, střední volná dráha mezi srážkami dvou elektronů), můžeme psát:

$$\varepsilon(\mathbf{k} = \mathbf{0}, \omega) = \varepsilon(\omega). \quad (1.6)$$

1.2 Drudeho model – dielektrická funkce kovů

V této části budeme zkoumat, proč má dielektrická funkce pro kovy tvar

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (1.7)$$

kde $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}$ je plazmová frekvence a $\gamma = \frac{1}{\tau}$ je koeficient tlumení úzce související s relaxační dobou (dobou mezi srážkami elektronů) τ [1, s. 11]. Pro to, abychom tento vztah našli a lépe mu porozuměli použijeme Drudeho model [2, s. 97]. Tento model uvažuje vodivostní elektrony kovu připoutané k mřížce tvořené atomy pomocí pružinek, které po rozkmitání odstraníme. Abychom získali dielektrickou funkci ve výše zmíněném tvaru (1.7), je potřeba nejprve nalézt vztah pro polohu elektronu $\mathbf{x}(t)$ v této aproximaci. Pohybová rovnice elektronu v kovu dle Drudeho aproximace má následující tvar:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1.8)$$

kde m_e je efektivní hmotnost elektronu, e je náboj elektronu a $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ je vnější elektrické pole. Protože má působící pole harmonický průběh, můžeme výchylku elektronu z rovnovážné polohy hledat ve tvaru $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$. Dosazením do rovnice (1.8) pak získáme finální vztah pro vychýlení elektronu z rovnovážné polohy v závislosti na čase:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (1.9)$$

Pokud se teď ohlédneme zpět na rovnici (1.3a), v níž vystupuje námi hledaná dielektrická funkce $\varepsilon(\omega)$ a porovnáme ji s rovnicí (1.2a), zbývá nám najít vztah pro polarizaci \mathbf{P} . Polarizace \mathbf{P} je objemová hustota dipólového momentu \mathbf{p} kmitajícího elektronu, který je dán vztahem $\mathbf{p} = e\mathbf{x}$ [2, s. 97]. S touto znalostí můžeme polarizaci vyjádřit jako

$$\mathbf{P} = -n e \mathbf{x}(t) = -\frac{ne^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t), \quad (1.10)$$

kde n je koncentrace elektronů. Dosazením tohoto vztahu do rovnice (1.2a) a porovnáním s (1.3a) získáváme dielektrickou funkci ve tvaru, který je dán rovnicí (1.7) zmíněnou v úvodu této části textu.

Komplexní dielektrická funkce úzce souvisí s optickými vlastnostmi dané látky, které často charakterizujeme pomocí indexu lomu \tilde{n} . Tyto veličiny jsou navzájem

provázány vztahem:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}. \quad (1.11)$$

Imaginární část dielektrické funkce ε_2 udává, jak daný materiál absorbuje šířící se vlnu, zatímco reálná složka dielektrické funkce ε_1 říká, jak se snižuje fázová rychlost této vlny v důsledku polarizace [1, s. 10].

2 Plazmonika

Plazmonika je vědní obor, který se zabývá interakcemi elektromagnetického záření s kovy, konkrétně jejich vodivostními elektrony. Touto interakcí dochází k excitaci kolektivních oscilací elektronového plynu silně vázaných na povrch kovu, které nazýváme povrchové plazmonové polaritony (SPP – z angl. *surface plasmon polariton*).

2.1 Povrchové plazmonové polaritony

Abychom mohli zkoumat fyzikální vlastnosti SPP, zaměříme se nejprve na šíření elektromagnetické vlny v nemagnetickém prostředí, které můžeme popsat vlnovou rovnicí, již odvodíme z Maxwellových rovnic (1.1a)-(1.1d) v tomto tvaru:

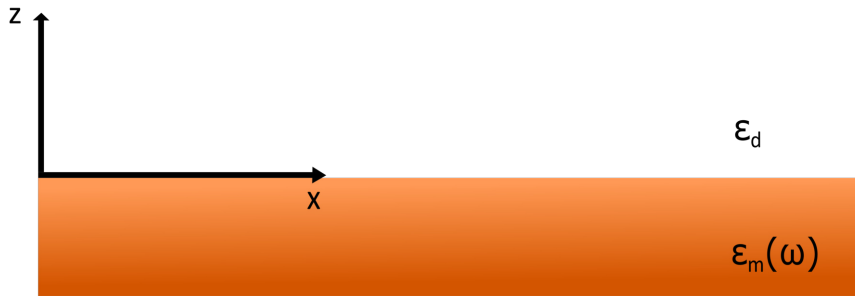
$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.1)$$

Při odvození bylo uvažováno, že kvadrát rychlosti světla je provázán s dielektrickou konstantou ε_0 a magnetickou permitivitou vakua μ_0 jako $c^2 = \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0}$ [1, s. 22].

Pro zjednodušení budeme dále uvažovat harmonickou vlnu šířící se na rovinném rozhraní kovu a dielektrika, naznačeném na obrázku 2.1, ve směru osy x , jejíž amplituda má pouze komponentu ve směru osy z , konkrétně $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(z)e^{-i(\omega t - \beta x)}$ [1, s. 25]. Pokud tento předpokládaný tvar vlny dosadíme do rovnice (2.1), získáme

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{E} = 0, \quad (2.2)$$

kde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ je vlnové číslo vlny šířící se ve vakuu a β je propagační konstanta odpovídající komponentě vlnového vektoru, která je shodná se směrem šíření vlny (v našem případě $\beta = k_x$). Analogickou rovnici bychom mohli odvodit pro intenzitu



Obr. 2.1: Rovinné rozhraní kovu, který popisuje dielektrická funkce $\varepsilon_m(\omega)$, a dielektrika, jež je charakterizované dielektrickou konstantou ε_d .

magnetického pole \mathbf{H} . Pro nalezení disperzní relace vlny, která se šíří na rozhraní kovu a dielektrika, je nutné nejprve získat tvar jednotlivých komponent vektorů \mathbf{E} a \mathbf{H} , k čemuž využijeme Maxwellovy rovnice (1.1c) a (1.1d). Tyto rovnice ve výsledku umožňují dvě řešení odpovídající různým polarizacím šířící se vlny, kterou reprezentujeme výše zmíněnými vektory \mathbf{E}, \mathbf{H} . Rozlišujeme polarizaci transverzálně elektrickou (TE neboli s), pro níž mají vektory nenulové složky $\mathbf{H} = (H_x, 0, H_z)$, $\mathbf{E} = (0, E_y, 0)$ a polarizaci transverzálně magnetickou (TM neboli p), kde vektory mají nenulové složky $\mathbf{H} = (0, H_y, 0)$, $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$. Lze ukázat, že pro komponenty vektorů \mathbf{E}, \mathbf{H} vlny šířící se v TE polarizaci jsou splněny podmínky spojitosti na rozhraní mezi dielektrikem a kovem pouze tehdy, je-li amplituda šířící se vlny nulová a tedy SPP nevznikají [1, s. 27]. Pro TM polarizaci nalezneme tvar pro jednotlivé komponenty vektorů \mathbf{H} a \mathbf{E} zvlášť pro poloprostor $z > 0$:

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.3a)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.3b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.3c)$$

a pro poloprostor $z < 0$:

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.4a)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega)} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.4b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega)} e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (2.4c)$$

Ve výše uvedených rovnicích představují k_1 a k_2 složky vlnového vektoru kolmého na rozhraní mezi kovem a dielektrikem. Ze spojitosti vektorů elektrické a magnetické intenzity na rozhraní docházíme k podmínce $A_1 = A_2$ a pro komponenty vlnového vektoru pak platí vztah

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega)}. \quad (2.5)$$

Ze znaménkové konvence výrazů (2.3)-(2.4) vyplývá podmínka $\text{Re}[\varepsilon_m(\omega)] < 0$, když $\varepsilon_d > 0$, která říká, že vlna se může šířit pouze na rozhraní takových materiálů, jejichž reálné části dielektrické permitivity ε mají opačné znaménko [1, s. 26]. Abychom našli vztahy pro jednotlivé komponenty vlnového vektoru k_1 a k_2 provázané s vlnovým číslem k_0 a propagační konstantou β , vyjdeme z vlnové rovnice pro TM

polarizaci ve tvaru:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0 \varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (2.6)$$

Dosazením rovnic (2.3a) a (2.4a) do vlnové rovnice (2.6) získáme kvadráty jednotlivých komponent vlnového vektoru daných vztahy:

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_m(\omega), \quad (2.7a)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_d, \quad (2.7b)$$

z nichž můžeme v kombinaci s rovnicí (2.5) získat disperzní relaci SPP šířících se na rozhraní materiálů popsaných dielektrickou funkcí $\varepsilon_m(\omega)$ a dielektrickou konstantou ε_d v následujícím tvaru:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega) \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d}}. \quad (2.8)$$

S rostoucí hodnotou $k_0 = \omega/c$ se frekvence elektronových oscilací blíží frekvenci povrchových plazmonů ω_{sp} dané vztahem:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.9)$$

kde ε_2 představuje imaginární část dielektrické funkce kovu. Pokud oscilace elektronů dosáhnou této frekvence, propagační konstanta β diverguje, grupová rychlost vlnění se limitně blíží nule a vlny nabývají elektrostatického charakteru – tyto vlny se nazývají povrchové plazmony [1, s. 28].

2.2 Lokalizované povrchové plazmony

Dosud jsme se zabývali SPP, což jsou šířící se vlny, podléhající disperzi dle rovnice (2.8), vázané na rozhraní kovu a dielektrika. V této části prozkoumáme lokalizované povrchové plazmony (LSP – z angl. *localized surface plasmon*), které jsou ve své podstatě prostorově ohraničené SPP. Prostorového ohraničení docílíme tak, že dále již nebudeme uvažovat rozhraní nekonečného rozměru, ale omezíme se na kovovou strukturu určitého tvaru s konečnými rozměry přiléhající k vrstvě dielektrika. V případě, že takovouto kovovou strukturu ozáříme, dochází na ní k částečné absorpci a rozptylu záření, jež vyvolá oscilace elektronového plynu kovu, které jsou na tuto strukturu vázány. Při splnění rezonančních podmínek mohou tyto oscilace zesilovat

pole nejen uvnitř kovových struktur, ale i v jejich blízkém okolí. Tyto rezonanční podmínky a jejich důsledky nalezneme a odvodíme v další části textu.

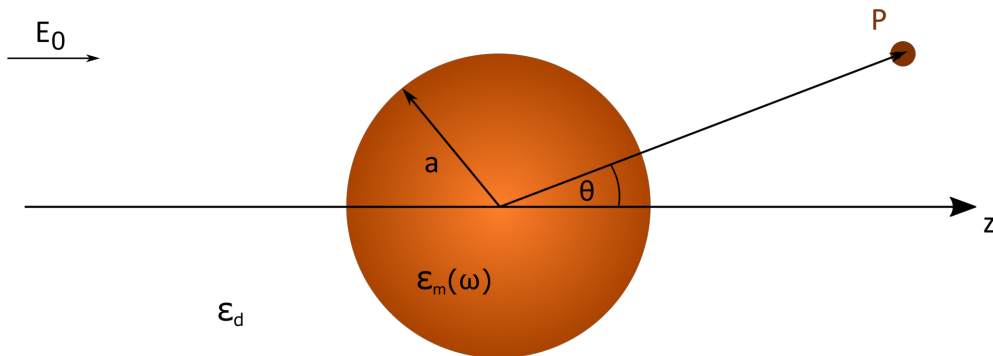
Nejprve se budeme zabývat interakcí kovové nanostruktury ve tvaru koule o charakteristickém rozměru $d = 2a$, kde a je poloměr koule, s elektromagnetickým polem. Námi uvažovaná situace je znázorněna na obrázku 2.2. Pro další odvození využijeme kvazi-statické aproximace, při níž je splněna podmínka $d \ll \lambda$, tedy koule je mnohem menší než vlnová délka harmonicky oscilujícího pole, které částici obklopuje [1, s. 66]. Z této aproximace plyne, že se pole v objemu takto malé nanostruktury jeví jako elektrostatické. Kovová koule je charakterizovaná dielektrickou funkcí $\varepsilon_m(\omega)$ a je umístěna v izotropním, neabsorbujícím prostředí popsáným dielektrickou konstantou ε_d .

Nášim úkolem je řešit Laplaceovu rovnici pro elektrostatický potenciál $\nabla^2\Phi = 0$, z níž jsme schopni pomocí vztahu $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ dopočítat intenzitu elektrického pole. Řešení Laplaceovy rovnice nalézáme díky kulové symetrii ve formě Legendreových polynomů [1, s. 67]. Po aplikaci okrajových podmínek a využití výše uvedené rovnice pro elektrickou intenzitu nalezneme vztahy pro elektrické pole uvnitř a vně koule v následujícím tvaru:

$$\mathbf{E}_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d} \mathbf{E}_0, \quad (2.10a)$$

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p} - p) - p^2\mathbf{n}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d} \frac{1}{r^3}, \quad (2.10b)$$

kde \mathbf{n} je jednotkový vektor směřující do bodu P, v němž elektrické pole zkoumáme (naznačeno na obrázku 2.2). V rovnicích pro vnitřní a vnější elektrické pole vystupuje



Obr. 2.2: Homogenní izotropní kovová nanostruktura tvaru koule o poloměru a charakterizovaná dielektrickou funkcí $\varepsilon_m(\omega)$, která je umístěna v prostředí dielektrika s dielektrickou konstantou ε_d .

dipólový moment indukovaný uvnitř kovové koule \mathbf{p} , který je dán vztahem:

$$\mathbf{p} = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega) a^3 \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d} \mathbf{E}_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_d \alpha \mathbf{E}_0, \quad (2.11)$$

kde $\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d}$ je polarizovatelnost, která je obecně komplexní a závisí díky $\varepsilon_m(\omega)$ na frekvenci ω . Z výrazu pro polarizovatelnost je patrné, že za splnění podmínky

$$\text{Re}[\varepsilon_m(\omega)] = -2\varepsilon_d \quad (2.12)$$

dochází k rezonanci, při níž je indukován dipólový moment kolektivními oscilacemi volných elektronů, což vede k zesílení obou polí \mathbf{E}_{int} i \mathbf{E}_{ext} [1, s. 68]. Tento jev nazýváme jako lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance (LSPR – z angl. *localized surface plasmon resonance*).

Z hlediska optiky souvisí rezonanční zesílení polarizovatelnosti se zvýšením účinnosti, se kterou nanostruktura absorbuje a rozptyluje světlo. Odpovídající účinný rozptylový průřez C_{sca} a účinný absorpční průřez C_{abs} lze odvodit s využitím Poyntingova vektoru [1, s. 69]. Pro účinné průřezy pak nalézáme vztahy:

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d} \right|^2, \quad (2.13a)$$

$$C_{\text{abs}} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d} \right], \quad (2.13b)$$

kde $k = 2\pi/\lambda$ je vlnové číslo dopadající elektromagnetické vlny. Z rovnic plyne, že pravděpodobnost absorpce a rozptylu dopadající elektromagnetické vlny výrazně závisí na velikosti dané nanostruktury a také, že účinné průřezy jsou závislé na úhlové frekvenci a vykazují obdobné rezonanční chování jako polarizovatelnost za splnění podmínky dané rovnicí (2.12).

2.3 Optické nanoantény pro generování barev

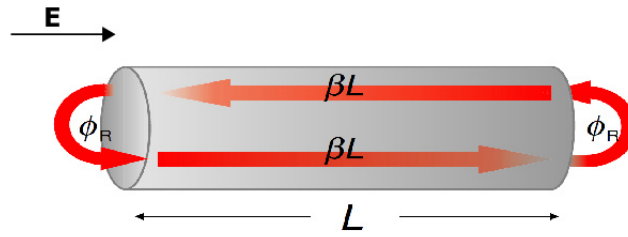
Kovové nanočástice, v nichž můžeme excitovat LSP se chovají obdobně jako antény – jsou schopny navázat dopadající záření a díky excitovaným oscilacím zesílit pole ve svém okolí [3]. Tyto nanoantény mají v oblasti generování barev velký potenciál právě díky tomu, že jsou schopny soustřeďovat elektromagnetické vlnění díky LSP do struktur o rozměrech menších, než je vlnová délka tohoto vlnění a zároveň je možné vlnovou délku vyzařované vlny ovlivnit rozměrem nanoantény. O tom, jaký

je vztah mezi rezonanční vlnovou délkou a velikostí nanoantény pojedná následující část, v níž pro jednoduchost uvažujeme optickou anténu ve tvaru nanodrátu o určité délce L .

Námi uvažovaná situace je znázorněna na obrázku 2.3. V případě, že na nanodrát dopadá elektromagnetické vlnění, kdy směr \mathbf{E} je shodný s horizontální osou nanodrátu, dochází uvnitř drátu k vytvoření stojaté vlny. Tato stojatá vlna vzniká díky tomu, že má nanodrát konečnou délku a místa zlomu pro šířící se vlnu představují odrazné plochy, jejichž odrazivost však není perfektní a vzniklé vlnění částečně prosakuje mimo prostor nanoantény. Aby byla splněna rezonanční podmínka $\sin(\beta L) = 0$ musí platit

$$\beta L_{\text{res}} + \Phi_R = j\pi, \quad (2.14)$$

kde L_{res} je délka struktury, pro níž při dopadu vlnění o určité vlnové délce dochází k rezonanci, β je propagační konstanta daná rovnicí (2.8), Φ_R představuje fázový posun způsobený prosakováním vlnění mimo nanoanténu a j je řád rezonance.



Obr. 2.3: Kovový nanodrát o délce L , kde β je propagační konstanta odpovídající rovnici (2.8) a Φ_R je fázový posun vznikající v důsledku pronikání pole částečně i mimo nanoanténu. Převzato z [4], upraveno.

Pokud bychom tento případ ještě o něco zjednodušili a neuvažovali prosakování elektromagnetického pole na obou koncích rezonátoru a podívali se na nanodrát jako na půlvlnný rezonátor, nalezneme za použití disperzního vztahu (2.8) mezi rezonanční vlnovou délkou λ_{res} a rozměrem antény souvislost:

$$\lambda_{\text{res}} = \lambda \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d}} \approx 2Ln_{\text{ef}}, \quad (2.15)$$

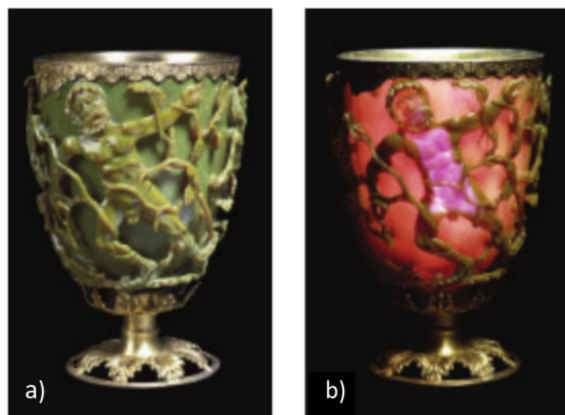
kde λ je vlnová délka dopadajícího záření a n_{ef} je efektivní index lomu charakterizující rozhraní kovové nanoantény a dielektrika. V případě, že na danou kovovou

nanoanténu dopadá záření, dochází k excitaci LSP, které zesílí intenzitu elektromagnetického pole a my jsme schopni při měření reflektovaného spektra zaznamenat maximum reflexivity odpovídající této vlnové délce. V případě měření transmisního spektra zaznamenáváme naopak minimum transmisivity odpovídající této vlnové délce [5]. Tato maxima, respektive minima, přímo souvisí s barvou objektu, kterou pozorujeme.

3 Optické filtrování pomocí plazmonicky aktivních nanostruktur

Plazmonicky aktivní nanostruktury, o nichž bylo krátce pojednáno v teoretické části, jsou velmi zajímavé zejména pro svou schopnost navázat elektromagnetické vlnění do velmi malých rozměrů v řádu nanometrů a zesílit elektromagnetické pole díky kolektivním oscilacím elektronového plynu. Frekvence těchto oscilací můžeme ladit pomocí rozměrů a tvaru nanostruktur, jejich vzájemného uspořádání a vzdálenosti mezi nimi. Kombinací těchto faktorů můžeme pomocí plazmonických nanostruktur generovat široké spektrum barev.

Na první pohled by se mohlo zdát, že se jedná o něco, co bylo objeveno teprve minulé století. Pravda je však taková, že se kovové částice, schopné generovat barvy, objevily už v historii. Například ve starověkém Římě se v barvivech vyskytovaly částice ze zlata, stříbra a mědi. Jedním ze známých římských děl, ve kterém je možné přítomnost kovových nanočástic pozorovat, je Lykurgův pohár [6], jež vykazuje dvojí barvu v závislosti na tom, kam je umístěn zdroj světla – pokud je pohár osvětlen zvenčí, jeví se pozorovateli jako zelený, zatímco pokud je osvětlen zevnitř, jeví se jako červený. Tento pozoruhodný jev je zachycen na obrázku 3.1.



Obr. 3.1: Lykurgův pohár vykazující dvojí barvu v závislosti na způsobu osvětlení a) pohár osvětlen zvenčí b) pohár osvětlen zevnitř; převzato z [6].

Důležitou roli v této části textu hraje barva a to, jak vzniká. Když pozorujeme neprůsvitný předmět, odpovídá jeho barva vlnové délce, pro niž má odražené elektromagnetické záření maximální intenzitu. Zbylá část viditelného spektra je předmětem částečně pohlcena a rozptýlena. V předchozí části jsme viděli, že pomocí nanoantén lze docílit podobného jevu, kdy je v reflexi pozorovaná rezonanční vlnová délka, pro niž došlo díky LSP k zesílení, v transmisi bychom pak pozorovali spektrum, jež tuto

rezonanční vlnovou délku do určité míry neobsahuje. Pozorovanou vlnovou délku lze navíc úpravou vlastností nanoantény efektivně měnit, jak již bylo naznačeno v předchozí kapitole. Mimo to, že plazmonicky aktivní nanostruktury mohou sloužit jako chemické [7] a biologické [8–10] senzory, by mohly také najít využití například v optických CMOS senzorech, kde by pole plazmonicky aktivních nanostruktur tvořila jednotlivé pixely. Oproti doposud používaným barvivům a pigmentům disponují plazmonicky aktivní nanostruktury nízkou toxicitou, poměrně vysokou chemickou stabilitou a velmi dobrým prostorovým rozlišením [11].

Pomocí polí kovových nanoantén se již podařilo vytvořit subtraktivní barevný filtr tvořený hliníkovými nanočásticemi pro barevný model CMY (z anglického *cyan*, *magenta*, *yellow* – azurová, purpurová, žlutá) [12].

Mimo kovové nanočástice se také používají pro výrobu filtrů dielektrika, kdy tvarem, velikostí a uspořádáním nanočástic můžeme podobně jako u kovů ovlivňovat výsledné optické vlastnosti. Jedním z příkladů jsou křemíkové nanostruktury vyrobené na nevodivém materiálu [13], jež vykazují schopnost generovat široké spektrum barev a jsou zajímavé pro svou odolnost. Byly vyrobeny také křemíkové nanostruktury ve tvaru křížů, jimiž generované barvy lze ovlivňovat volbou polarizace světla [14].

Plazmonické optické filtry mohou být tvořeny nanočásticemi na substrátu nebo dírami v kovovém filmu. Následující část bude zaměřena na filtry, jež jsou tvořeny dírami v kovovém filmu deponovaném na dielektrickém substrátu. Bude zmíněn princip, který se u děrových filtrů uplatňuje a také jednotlivé faktory, které by jejich optické vlastnosti mohly potenciálně ovlivňovat, konkrétně bude diskutován tvar a velikost děr, vliv jejich vzájemné pozice a vzdálenosti a také použitý materiál kovové vrstvy.

3.1 Úvod do problematiky – mimořádná optická transmise

Princip, který popisuje šíření světla skrze filtr tvořený dírami v kovovém filmu, se nazývá mimořádná optická transmise (EOT – z anglického *extraordinary optical transmission*). Uvažujme nejprve o tenké kovové vrstvě, v níž jsou díry rozmístěny tak, že středová vzdálenost děr je rovna a – tento charakteristický rozměr bude dále nazýván jako perioda. V případě, že vrstvu s dírami ozáříme a změříme spektrální závislost její propustnosti, budeme v získaných datech pozorovat transmisní maxima. Bylo zjištěno, že poměr toku fotonů, které detekujeme po jejich transmissi strukturou, a toku fotonů na jednotku plochy, které dopadají na povrch, je vyšší než

jedna [15]. Na tento jev se zaměřil T.W. Ebbesen et al. [16] a nazval jej jako mimořádnou optickou transmissi. Předmětem zkoumání byla perforovaná kovová vrstva, na níž měřil transmisní spektra nultého řádu – to jsou taková spektra, kdy je dopadající a prošlý paprsek kolineární. V naměřených hodnotách se objevovala maxima, jejichž transmisní efektivita vykazovala hodnoty vyšší než jedna, což je v rozporu s představou, že díra v kovové vrstvě je pouze jakousi aperturou, na níž světlo difraktuje [15]. Tento jev zdůvodnil jako excitace povrchových plazmonů, které při určitých vlnových délkách rezonují díky dopadajícímu záření, a toto tvrzení podpořil dvěma pozorováními. První z nich bylo, že transmisní spektra pro vzorek tvořený dírami ve filmu z germánia nevykazovala zvýšenou transmisivitu, z čehož plyne důležitost přítomnosti kovového materiálu. Druhé podpůrné tvrzení byla závislost naměřeného transmisního spektra na úhlu pozorování (resp. detekce), což je chování, které bylo zaznamenáno v předchozích experimentech u povrchových plazmonů. Na tuto práci navázal L. Martín-Moreno et al. [17] a teoreticky popsal mechanismy, které mimořádnou optickou transmissi umožňují a které jsou v souladu s experimentálně naměřenými daty.

3.2 Vliv vzdáleností a vzájemného uspořádání nanostruktur

Jedním ze způsobů, jak můžeme ovlivnit vlnovou délku, na níž bude plazmonický filtr vykazovat transmisní maximum, je perioda a (definována v předchozí části). Obecně platí, že vlnová délka je přímo úměrná periodě, ovšem záleží také na vzájemném uspořádání struktur v mřížce, které budu dále označovat jako tvar základní buňky. H. F. Ghaemi et al. [18] zkoumali filtry (kruhové díry ve stříbrném filmu), jejichž základní buňka měla tvar čtverce – viz obrázek 3.2a, a pro toto uspořádání odvodili vztah pro rezonanční vlnovou délku ve tvaru:

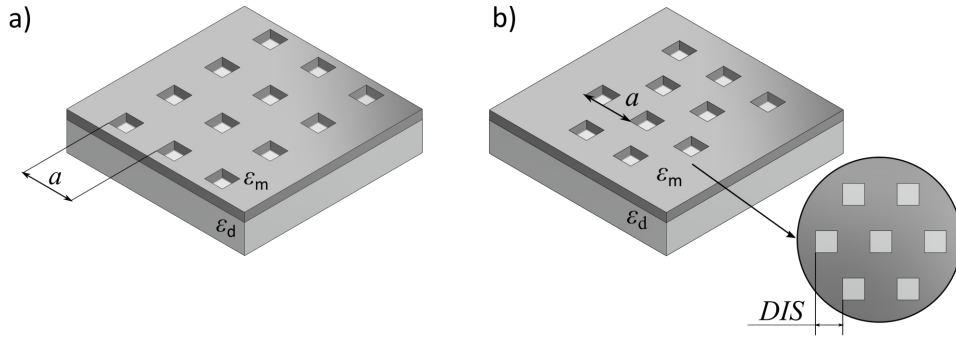
$$\lambda_{\text{sq}} = \frac{a}{\sqrt{i^2 + j^2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d}}, \quad (3.1)$$

kde i, j představují řády rozptylu mřížky a $\varepsilon_m(\omega), \varepsilon_d$ je dielektrická funkce kovu, respektive dielektrická konstanta dielektrika. Druhým typem uspořádání je hexagonální, které znázorňuje obrázek 3.2b. Tímto typem základní buňky se zabývali Ebbesen et al. [15] a pro tento typ filtrů aproximovali rezonanční vlnovou délku

jako:

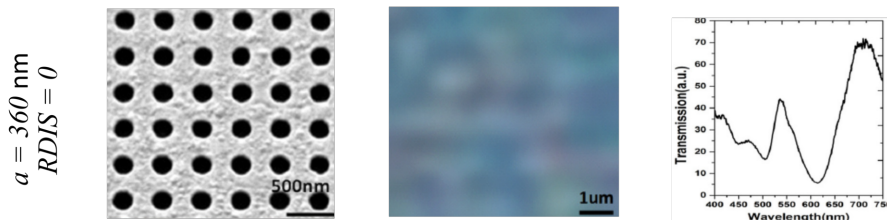
$$\lambda_{\text{hex}} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d}}. \quad (3.2)$$

Podle rovnic (3.1),(3.2) můžeme předpokládat, že u hexagonální základní buňky lze při použití totožných materiálů dosáhnout kratších rezonančních vlnových délek, než by tomu bylo při použití čtvercové základní buňky se stejnou periodou.

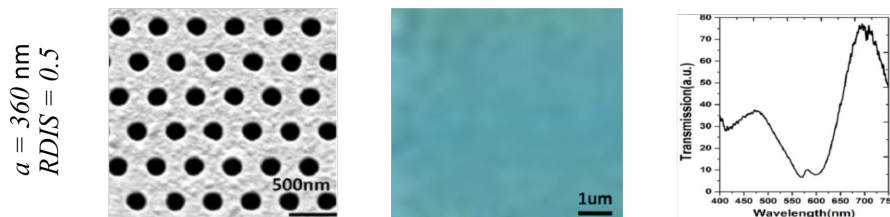


Obr. 3.2: a) základní buňka ve tvaru čtverce s periodou a b) hexagonální základní buňka s periodou a , v přiblížení relativní vzdálenost struktur DIS .

V optických filtrech vyrobených ze 30 nm vrstvy stříbra byl pozorován také vliv vzájemného uspořádání nanostruktur na výslednou kvalitu filtrované barvy [19]. V případě čtvercové základní buňky bylo při ozáření bílým světlem pozorováno větší množství transmisních píků na několika vlnových délkách, což zapříčinilo, že výsledná barva pixelu – pole, které je tvořeno nanostrukturami v daném uspořádání – nebyla na celé jeho ploše jednotná. Tento problém se podařilo odstranit právě díky změně tvaru základní buňky, kdy se se zvětšující relativní vzdáleností označenými jako $RDIS = DIS/a$ (zaznačeno na obrázku 3.2) podařilo transmisní píky sjednotit a výsledná pozorovaná barva pixelu byla homogennější. Srovnání barevné kvality, vyrobených struktur a daných transmisních spekter je ukázáno na obrázku 3.3 pro čtvercovou základní buňku a na obrázku 3.4 pro hexagonální základní buňku.



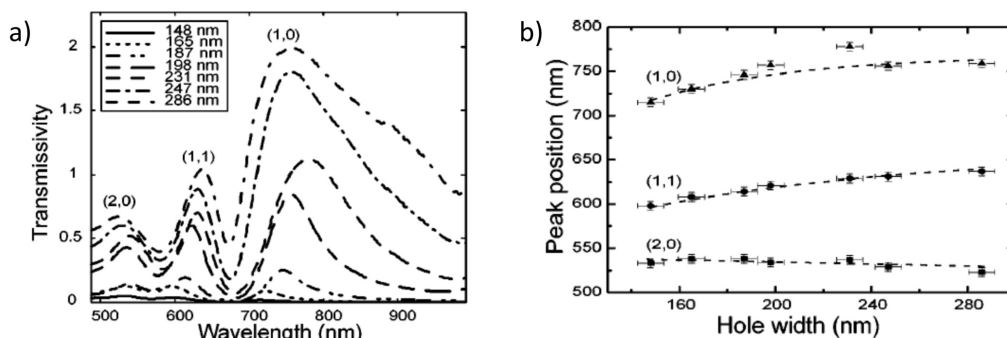
Obr. 3.3: Děrový filtr (strukturovaný stříbrný film o tloušťce 30 nm). Struktury jsou umístěny ve čtvercové mřížce ($RDIS = 0$) s periodou 360 nm. Barvy se jeví nejednotné. Převzato z [19], upraveno.



Obr. 3.4: Děrový filtr (strukturovaný stříbrný film o tloušťce 30 nm). Struktury jsou umístěny v hexagonální mřížce ($RDIS = 0.5$) s periodou 360 nm. Barvy se jeví homogennější v porovnání se čtvercovou základní buňkou 3.3. Převzato z [19], upraveno.

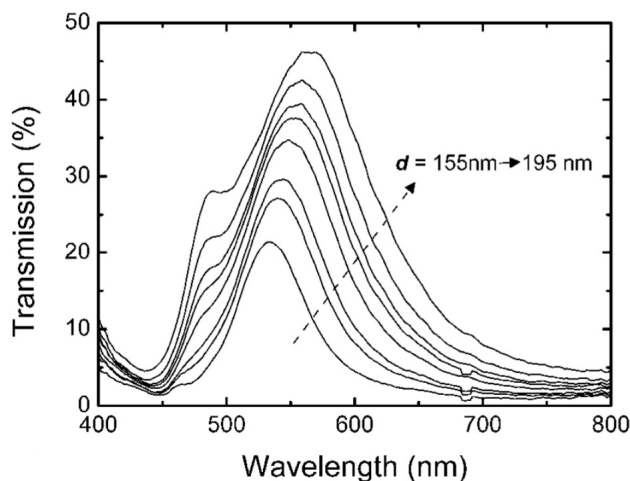
3.3 Vliv velikosti a tvaru nanostruktur

Další způsob, jak ovlivnit optické vlastnosti filtru sestávajícího z plazmonicky aktivních struktur, je volba velikosti těchto struktur. Rozměr nanostruktur výrazně ovlivňuje spektrální transmisivitu filtru kvantitativně, ale také kvalitativně – rozhoduje tedy o rezonanční vlnové délce, jež odpovídá transmisnímu maximu, jak bylo možné vidět v rovnici (2.15). Za účelem zkoumání vlivu tohoto parametru byly vyrobeny kupříkladu díry tvaru čtverce do 200 nm silného zlatého filmu [20]. Struktury byly rozmístěny s konstantní periodou a jejich základní buňka měla tvar čtverce, přičemž se měnil rozměr struktur od 150 nm do 290 nm. Při měření transmisivity bylo zjištěno, že se zvětšující se velikostí čtvercové díry docházelo ke zvyšování transmisivity, ale také rostla šířka transmisních píků, jak ukazuje obrázek 3.5a. Na obrázku 3.5b je vynesena závislost změny hodnoty vlnové délky jednotlivých píků, které jsou označeny dvojicí čísel (i, j), odpovídající řádům rozptylu mřížky zmíněným v rovnicích (3.1), (3.2). Pozorujeme, že pro píky (1,0) a (1,1) došlo k rudému posuvu, zatímco pík (2,0) vykazoval modrý posuv.



Obr. 3.5: a) Transmisní spektrum pro díry ve tvaru čtverce, jejichž rozměr se postupně zvětšuje, jak je uvedeno v legendě. b) Graf znázorňující změnu vlnové délky odpovídající píkům v transmisním spektru se změnou rozměru čtvercové díry. Převzato z [20], upraveno.

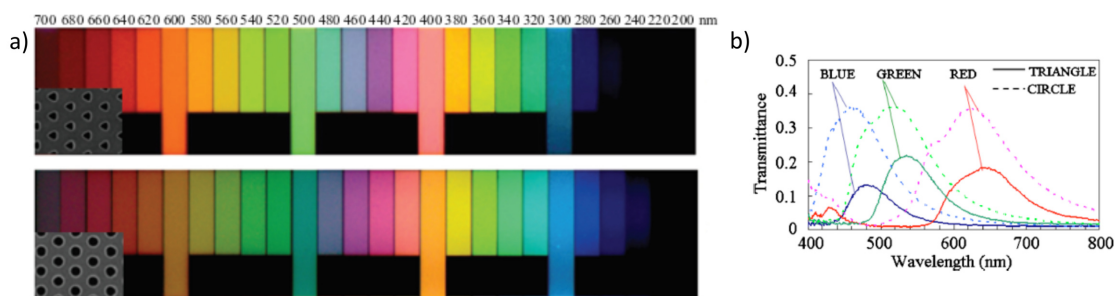
Tvrzení, že dochází ke spektrálnímu posuvu se zvyšující se šířkou píku, podpořilo měření provedené na hliníkovém filtru tloušťky 150 nm s děrami ve tvaru kruhu s hexagonální základní buňkou [21], které znázorňuje obrázek 3.6 – transmisivita filtru se zvýšila se zvětšujícím se poloměrem díry z 20% na 46%, zároveň byl zaznamenán rudý posuv a zvětšení plné šířky v polovině maxima z 60 nm na 150 nm.



Obr. 3.6: Transmisní spektrum pro díry v hliníkovém filmu o tloušťce 150 nm, jejichž rozměr se mění od 155 nm do 195 nm s krokem 5 nm. Dochází k rudému posuvu transmisního maxima a ke zvětšení plné šířky v polovině maxima. Převzato z [21], upraveno.

Vliv na optické vlastnosti plazmonických filtrů má také tvar nanostruktur. Byla porovnána transmisní spektra vzorku s hliníkovou vrstvou o tloušťce 150 nm, do nějž byly vytvořeny díry ve tvaru kruhů a trojúhelníků s hexagonální základní buňkou [22]. Podařilo se dosáhnout široké palety barev, které můžeme vidět na obrázku 3.7a. Následně byla proměřena transmisní spektra zobrazena na obrázku 3.7b pro červenou, zelenou a modrou barvu – rozměry korespondující s těmito barvami jsou po řadě 210 nm, 170 nm, 150 nm a odpovídající periody jsou dvojnásobkem tohoto rozměru. Bylo pozorováno, že transmisivita pro kruhové díry je vyšší než pro díry trojúhelníkové. Trojúhelníkové díry ovšem vykazovaly užší píky, díky čemuž je autoři vyhodnotili jako vhodnější pro aplikaci, kdy vytvářeli pomocí červené, zelené a modré barvy jednoduché obrazce.

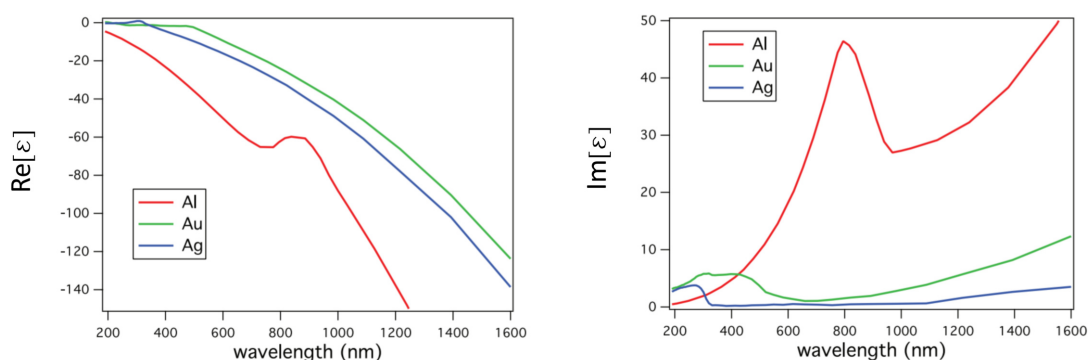
Podobně byla analyzována také transmisní spektra pro tvary obdélníků a kosočtverců vytvořené v 200 nm vrstvě zlata [23], kdy se transmisní pík děr tvaru obdélníků projevil na vyšší vlnové délce s vyšší hodnotou transmisivity v porovnání s děrami tvaru kosočtverců.



Obr. 3.7: a) Pozorované barvy filtrů tvořených strukturami ve tvaru trojúhelníků a kruhů, stupnice nad barevnicí označuje periodu a , rozměr struktur je roven polovině periody. b) Porovnání transmisního spektra pro červenou, zelenou a modrou barvu generovanou strukturami tvaru kruhu (plná linka) a trojúhelníku (čárkovaná linka); Převzato z [22], upraveno.

3.4 Vliv materiálu

Z hlediska použitého materiálu, nás nejvíce zajímá materiálová charakteristika v podobě dielektrické funkce. Pro excitaci LSP je nutné, aby reálná část dielektrické funkce byla záporná [1, s. 68]. Pokud chceme účinky excitace pozorovat okem, je nutné vybrat takové materiály, jejichž reálná část dielektrické funkce nabývá záporných hodnot pro frekvence ve viditelné oblasti. Dielektrická funkce má také imaginární část, která charakterizuje disipaci energie v podobě Jouleova tepla a tedy vypovídá o tlumení oscilací. Toto tlumení není žádoucím jevem, proto vybíráme takové materiály, pro něž je hodnota imaginární části dielektrické funkce nízká. Průběh reálné i imaginární části dielektrické funkce pro dále diskutované kovy – zlato, stříbro a hliník, je zobrazen na obrázku 3.8.



Obr. 3.8: Reálná a imaginární část dielektrické funkce pro zlato, stříbro a hliník; převzato z [32], upraveno.

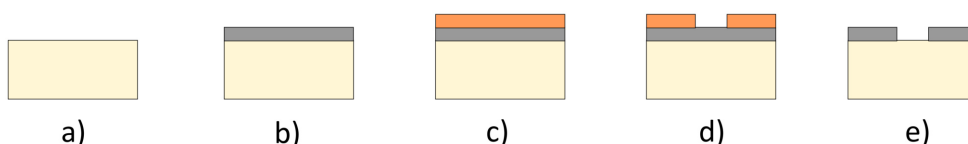
Pro výrobu plazmonicky aktivních nanostruktur se doposud ve velké míře používalo drahých kovů – konkrétně zlata a stříbra. Tyto kovy jsou pro optické aplikace

zajímavé zejména díky tomu, že frekvence odpovídající excitační frekvenci LSP se nachází ve viditelné části spektra a také pro své nízké tlumící vlastnosti. Pro zlato nabývá reálná část dielektrické funkce záporné hodnoty pro vlnové délky od 480 nm [24] s přesahem do oblasti vlnových délek blízkým infračervenému záření. Naproti tomu stříbro pro vlnové délky větší než 320 nm [24]. Zatímco zlato je chemicky velmi stabilní, na povrchu stříbra vystaveného zemské atmosféře se formuje vrstva sulfidu stříbrného [25], která vede k rudému posuvu maxim transmisních spekter [26]. Drahé kovy nalézají řadu potenciálního využití [27] ovšem díky své ceně nejsou příliš vhodné pro velkovýrobu.

Materiálem, v němž jsme schopni excitovat LSP pro vlnové délky, které jsou kratší než 200 nm [28] a dosáhnout tak krátkovlnné části spektra, je hliník. Tento materiál disponuje širší oblastí dosažitelných vlnových délek ve srovnání se zlatem či stříbrem, ale vykazuje v oblasti viditelného záření vyšší ztrátovost. Jednou z nevýhod Al je jeho rychlá oxidace v případě, že je vystaven vzduchu, což vede ke vzniku vrstvy oxidu hlinitého, která způsobí rudý posuv rezonanční frekvence LSP [29]. Jeho výhodou oproti zlatu a stříbru je jeho kompatibilita s výrobními technikami CMOS, což také představuje jedno z potenciálních praktických využití [30], [31].

4 Výroba vzorků

Tato část je věnována výrobě dále zkoumaných vzorků. Celý proces začíná výběrem vhodného substrátu na nějž je následně deponována kovová vrstva. Dále je metodou odstředivého lití (známá i jako *spin coating*) aplikován elektronový rezist, do kterého můžeme pomocí elektronové litografie vepsat struktury o velikostech v řádu desítek nanometrů. Vyvoláním vytvořeného motivu v rezistu je odhalena kovová vrstva, která následně podstupuje proces suchého leptání pomocí reaktivních iontů, v tomto kroku slouží strukturovaný rezist jako leptací maska. Jednotlivé kroky jsou zaznačeny na obrázku 4.1.



Obr. 4.1: a) Výběr substrátu a čištění. b) Depozice hliníkové vrstvy. c) Čištění a odstředivé lití rezistu. d) Elektronová litografie a vyvolání rezistu. e) Selektivní leptání kovové vrstvy pomocí reaktivních iontů a odstranění zbylého rezistu.

4.1 Příprava vzorků pro elektronovou litografii

Pro vzorky zkoumané v rámci této bakalářské práce byl jako substrát použit tavený křemen o tloušťce 300 μm a rozměrech $(1 \times 1) \text{ cm}^2$. Tento substrát byl zvolen pro svou vysokou propustnost ve viditelné části elektromagnetického spektra, čímž se jeví jako ideální pro výrobu optických filtrů, u nichž vysokou propustnost požadujeme. Tavený křemen prošel třemi kroky čištění s pomocí ultrazvukové čističky. Jako první byl ponořen do acetonu, který odstraňuje organické nečistoty, následovala koupel v isopropylalkoholu, která zbavila vzorek zbytku acetonu, po které přišla poslední koupel ve vodě. Po koupelích byl vzorek ofouknut dusíkovou pistolí a umístěn na horkou ploténku, kde byl zbaven zbylé vlhkosti.

Vyčištěný vzorek byl připravený pro další krok – napařování kovové vrstvy. V tomto kroku byla vytvořena hliníková vrstva o tloušťce 100 nm s využitím fyzikální depozice z plynné fáze. Proces depozice probíhá za vysokého vakua, kdy dochází k emisi elektronů ze žhaveného wolframového vlákna, které jsou urychlovány směrem k anodě. Urychlené elektrony o vysoké energii dopadají do kalíšku s peletami hliníku, z nichž jsou uvolňovány atomy kovu ve formě par, které stoupají

ke vzorku a vytváří na něm film o požadované tloušťce. Výroba zkoumaného vzorku probíhala při napětí 6 kV a proudu 350 mA, přičemž depoziční rychlost – rychlost, se kterou dochází k vytvoření vrstvy – byla udržována na $0,7 \text{ Å/s}$. Takováto rychlost se řadí mezi poměrně nízké depoziční rychlosti, díky kterým jsou zrna deponovaného kovu menší a povrch kovového filmu je hladší [33].

Před aplikací elektronového rezistu byl vzorek opět vyčištěn ve třech krocích v ultrazvukových koupelích, následně byl ofouknut a zbaven vlhkosti na horké ploténce. Pro aplikaci rezistu bylo využíváno *spin coatingu*, při němž je na střed vzorku nanášena kapalina, která díky odstředivé síle vzniklé při rotaci vzorku vytvoří tenkou vrstvu. Pomocí rychlosti rotace, která je udávána v jednotkách rpm z angl. *revolutions per minute* – počet otáček za minutu, můžeme ovlivňovat tloušťku výsledné vrstvy. Jako první byla aplikována vrstva adhezního promotéru AR 300-80 [34], která zlepšuje přilnavost následně aplikovaného rezistu ke kovu. Pro účel výroby děrových filtrů byl dále nanesen pozitivní rezist AR-P 6200.09 [35], což je polymerní látka, u níž při vystavení elektronovému svazku dochází k přerušení vazeb polymerních řetězců v místě expozice. Na rezist byla následně aplikována vodivá vrstva AR-PC 5090.02 [36], která slouží k tomu, aby se vzorek během litografie díky dopadajícím elektronům nenabíjel a negativně tak neovlivňoval zápis struktur pomocí elektronového svazku. Kromě rychlosti odstředování je aplikace každé vrstvy charakterizována také následnou dobou vypékání a teplotou ploténky, na níž k vypékání dochází. Všechny aplikované látky jsou od firmy Allresist a parametry, které byly použity při výrobě zaznamenává tabulka 4.1.

Produkt	Otáčky / Doba odstředování	Teplota / Doba vypékání	Tloušťka vrstvy
AR 300-80	4000 rpm / 60 s	180 °C / 120 s	15 nm
AR-P 6200.09	4000 rpm / 60 s	150 °C / 60 s	200 nm
AR-PC 5090.02	2000 rpm / 60 s	90 °C / 180 s	60 nm

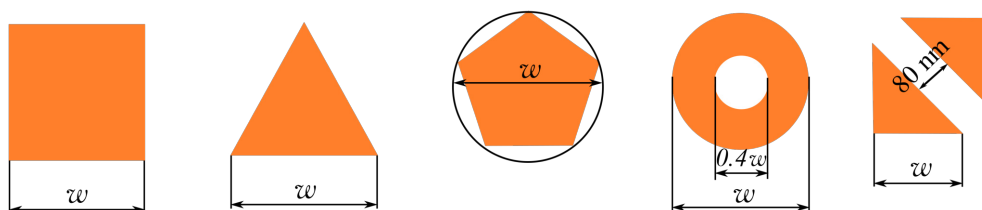
Tab. 4.1: Produkty a výrobní parametry použité na přípravu vzorku pro elektronovou litografii.

4.2 Elektronová litografie

Elektronová litografie je jednou z metod výroby nanostruktur využívající fokusovaného svazku elektronů, které jsou urychlovány napětím v řádu desítek kV. V dů-

sledku vysokých energií elektronů je jejich de Broglieho vlnová délka menší než 1 Å, díky čemuž se při této metodě neprojevuje difrakce a můžeme tak dosahovat menších rozměrů vyrobených struktur [37] ve srovnání s optickou litografií. Při expozici dříve aplikovaného rezistu elektrony dochází ke dvěma typům srážek – k elastickým srážkám na atomech rezistu, kdy urychlený elektron nepředává těmto atomům energii, pouze mění směr pohybu, a k neelastickým srážkám s elektrony, které se nachází v okolí jednotlivých atomů rezistu. V tomto případě dochází k tomu, že dopadající urychlený elektron předá část své energie elektronu exponovaného materiálu, která je příčinou zahájení řetězové reakce. Tato reakce vede ke změně struktury rezistu, kterou jsme po jeho vyvolání schopni pozorovat [38, s. 90].

Vzorek vyrobený v rámci této bakalářské práce obsahuje několik různých tvarů struktur, konkrétně se jedná o čtverece, trojúhelníky, pentagony, donuty a čtverce rozdělené podle úhlopříčky a můžeme je vidět na obrázku 4.2.

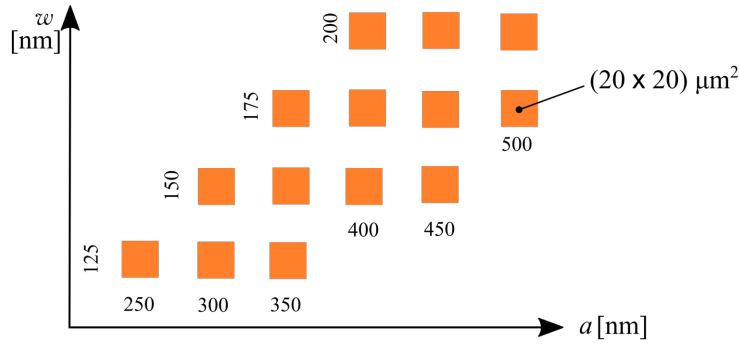


Obr. 4.2: Tvary struktur se zaznačeným charakteristickým rozměrem w .

Každá struktura daného tvaru má charakteristický rozměr w , který se mění v rozsahu (125 – 200) nm s krokem 25 nm. Struktury daného rozměru byly uspořádány do pole o velikosti $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$, které nazýváme pixel, přičemž uspořádání jednotlivých pixelů znázorňuje obrázek 4.3. Kromě toho, že byly vyrobeny struktury různých velikostí, byla též pro každou z těchto velikostí vytvořena série pixelů odlišujících se periodou nanostruktur označena jako a v rozsahu (250 – 500) nm s krokem 50 nm. Pixely o různých kombinacích rozměrů struktur a periody byly vyrobeny pro čtvercovou i hexagonální základní buňku, jejichž tvar můžeme vidět na obrázku 3.2 v rešeršní části práce.

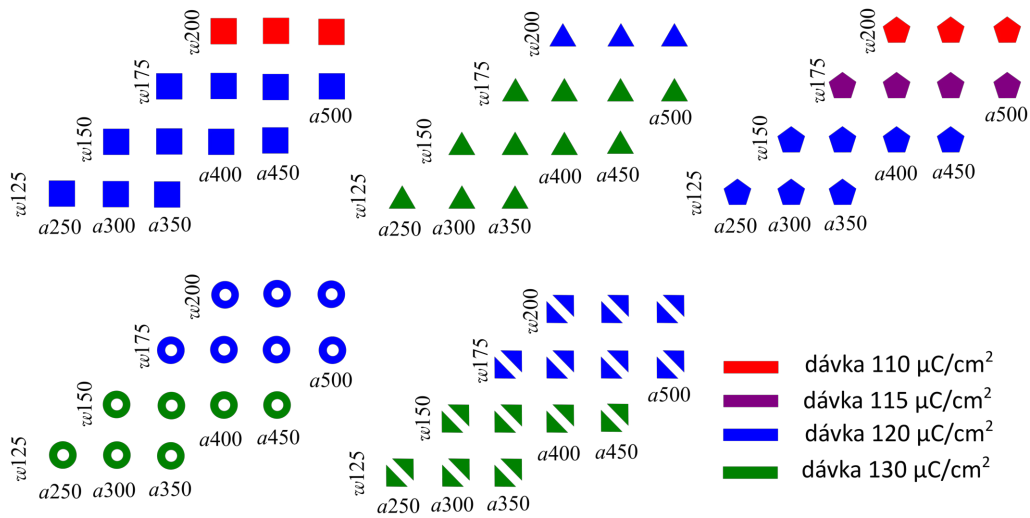
Pro vepsání struktur do rezistu je nutné stanovit dávky proudu elektronů pro jednotlivé tvary a rozměry struktur. Dávku elektronů D , kterou rezist jejich dopadem obdrží, můžeme vyjádřit ve tvaru rovnice:

$$D = \frac{I \cdot t}{s^2}, \quad (4.1)$$



Obr. 4.3: Prostorové uspořádání polí o velikosti $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ tvořených strukturami o daném rozměru w a periodě a .

kde I je proud elektronů ve svazku, t je čas, po který svazek zůstává během expozice v jednom bodě a s je velikost kroku, se kterým se svazek pohybuje po vzorku. Hodnoty dávek elektronů, které byly použity pro výrobu struktur se čtvercovou základní buňkou, zaznamenává obrázek 4.4, přičemž proud a velikost kroku byly zadány jako $I = 30 \text{ pA}$, $s = 10 \text{ nm}$. Čas setrvání svazku v jednom bodě t byl dopočítán s ohledem na zvolenou dávku dle rovnice (4.1).



Obr. 4.4: Proudové dávky elektronů použité při výrobě pro čtvercovou základní buňku – jednotlivé tvary polí znázorňují tvary struktur, nimiž jsou tvořeny.

Pro struktury stejného tvaru i rozměrů byla pro hexagonální základní buňku stanovena dávka o $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ menší než pro čtvercovou základní buňku. Je to způsobeno rozptylem dopadajících elektronů v rezistu, čímž dochází i k částečné expozici okolních částí rezistu – tento jev se nazývá *proximity effect* [38, s. 89]. Pokud uvažíme, že v hexagonálním uspořádání má každá struktura větší počet nejbližších sousedů, dostávalo by se jim větší dávky elektronů, a proto je potřeba dávku pro toto uspořádání snížit.

Po té, co byly struktury do rezistu vepsány, bylo nutné vzorek vyvolat, čímž došlo k rozpuštění a odplavení exponované části rezistu. Nejprve byla ze vzorku vodou odstraněna vodivá vrstva a následně byl vzorek na 60 sekund ponořen do amylacetátu – konkrétně AR 600-546 [39]. Poté byl odstraněn z povrchu vzorku zbytek vývojky pomocí isopropylalkoholu a vzorek byl ofouknut dusíkovou pistolí.

4.3 Reaktivní iontové leptání

Po tom, co byl rezist modifikován pomocí elektronové litografie a vyvolán, může sloužit jako maska pro depozici tenkých vrstev materiálu nebo jako maska pro leptání. V rámci výroby zkoumaného vzorku posloužil rezist jako maska pro následné suché leptání pomocí reaktivních iontů. Při této technice dochází nejprve k ionizaci reaktivního plynu pomocí elektronů, přičemž vzniklé ionty jsou následně urychlovány k povrchu vzorku. Reaktivní iontové leptání využívá jak chemických tak fyzikálních procesů. Jedním z nich je chemická reakce iontu plynu s atomem povrchu vzorku, kdy dojde k vytvoření volatilní sloučeniny, kterou jsme následně schopni odčerpat, aby nedošlo k redepozici. Jako další se projevuje také náraz iontu plynu, který může vyvolat odprášení atomu povrchu vzorku [38, s. 241].

Postup leptání, který byl použit, sestává ze dvou kroků a využívá kombinace chloru Cl_2 a chloridu boritého BCl_3 . V prvním kroku dochází k leptání vrstvy oxidu hlinitého Al_2O_3 , který se na vzorku vytvořil kvůli vystavení vzduchu. Druhým krokem je hlavní leptání, kdy jsou do hliníkové vrstvy vyleptány otvory odpovídající strukturovanému rezistu, neboli rezistové masce. Kromě toho, že je každý krok charakterizován plynem, který je do komory připouštěn, je popsán mimo jiné také průtokem tohoto plynu udávaném v jednotkách sccm (standardní kubické centimetry za minutu) a dobou, po kterou proces probíhá. Parametry leptání, které byly využity při výrobě, zaznamenává tabulka 4.2. Po samotném leptání byl vzorek ponořen do dioxolanu (AR-P 600-71 [40]), který odstraní případný zbytek rezistové masky, která nebyla odleptána.

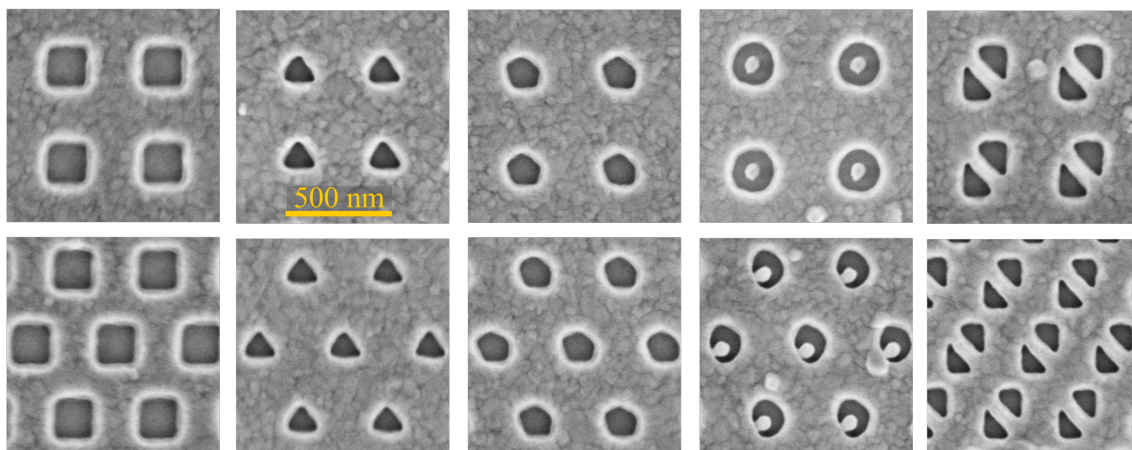
Proces	Doba trvání	Průtok Cl_2	Průtok BCl_3
Porušení vrstvy Al_2O_3	5 s	5 sccm	30 sccm
Leptání struktur	22 s	30 sccm	10 sccm

Tab. 4.2: Plyny a charakteristické parametry (průtok plynu a doba leptání) použité při reaktivním iontovém leptání vzorku.

4.4 Výsledky

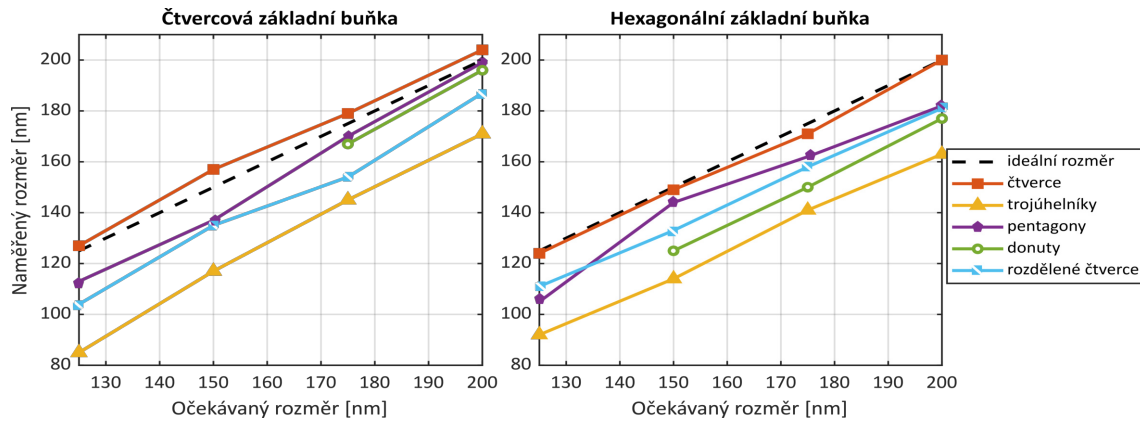
Nejprve byla analyzována skutečná tloušťka deponované hliníkové vrstvy pomocí kontaktního profilometru. Ten funguje na principu pohybu hrotu po vzorku, přičemž dochází k zaznamenávání jeho relativní výšky vůči výchozí pozici. Naměřená tloušťka byla (93 ± 2) nm, což se neshoduje s hodnotou 100 nm, která byla původně při depozici zadána. Pro měření deponované vrstvy je v depoziční aparatuře použita křemenná ladička, z jejíchž oscilací, které vznikají při dopadu deponovaných atomů, je následně dopočtena hmotnost deponovaného materiálu, která souvisí s tloušťkou deponované vrstvy. Přesnost tohoto zařízení je ovlivněna množstvím materiálu, který je na něm deponován – nepřesnost při výrobě vzorku byla tedy pravděpodobně způsobena tímto faktorem.

Jednotlivé tvary a velikosti struktur byly dále pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, přičemž obrázky vyrobených struktur můžeme vidět na obrázku 4.5.



Obr. 4.5: Fotografie vyrobených nanostruktur jednotlivých tvarů pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem. První řádek zaznamenává struktury se čtvercovou základní buňkou, druhý řádek struktury s hexagonální základní buňkou.

Následně byly změřeny také velikosti jednotlivých struktur, které byly porovnány s očekávanými hodnotami návrhu, podle kterého probíhala elektronová litografie. Tyto hodnoty byly získány tak, že byly naměřeny jednotlivé rozměry struktur pro všechny hodnoty periody a následně byl vypočten jejich průměr. Získané hodnoty můžeme ve srovnání s hodnotami v návrhu vidět na obrázku 4.6. Velké odchylky naměřených hodnot pozorujeme zejména pro trojúhelníky a rozdělené čtverce. Tvary struktur velmi dobře odpovídají návrhu, nicméně proudová dávka byla stanovena



Obr. 4.6: Relativní transmisivita pro struktury různých tvarů a velikostí s konstantní periodou $a = 400$ nm a čtvercovou základní buňkou.

nižší, než je pro tyto struktury potřeba. Problém jak s velikostí tak s tvarem byl v jisté míře zaznamenán také u donutů, které v některých případech postrádaly středovou část a jednalo se tak pouze o díry kruhového tvaru – rozměry těchto struktur nejsou vyneseny v grafu a struktury nebudou dále v této práci uvažovány.

5 Výsledky měření

Tato část je zaměřena na optické vlastnosti filtrů, jejichž výroba a parametry byly popsány v předchozí kapitole. Pro charakterizaci byla využita optická spektroskopie, která umožňuje získat spektrální závislost propustnosti filtru v rozsahu vlnových délek viditelného světla. Nejprve bude popsáno, jak optická spektroskopie probíhá, jakým způsobem jsou získána spektra a následně bude analyzován vliv tvaru základní buňky, velikosti struktur, periody a tvaru struktur na transmisivitu filtrů vyrobených v rámci této bakalářské práce.

5.1 Optická spektroskopie

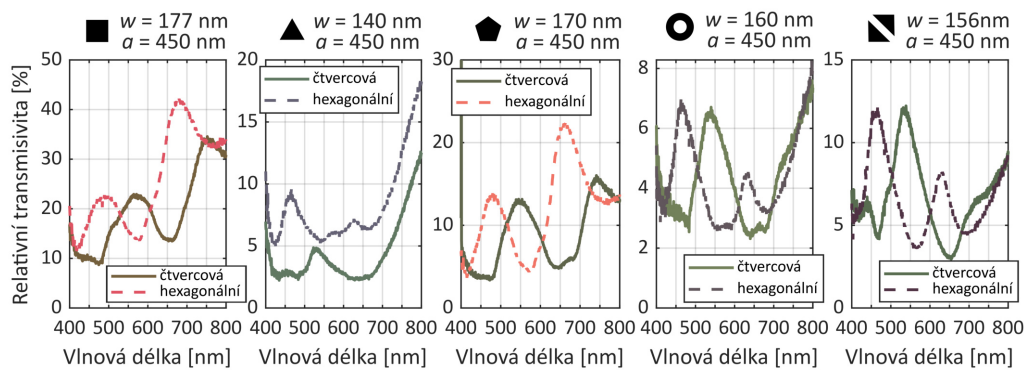
Optická spektroskopie je metoda charakterizace nanostruktur, při níž jsme schopni měřit intenzitu odraženého nebo prošlého světla vzorkem v závislosti na vlnové délce, přičemž detekovanou veličinou je počet dopadajících fotonů. Pro měření vyrobeného filtru byla použita sestava složená z optického mikroskopu, z něhož je optickým vláknem sbírán signál pro spektrometr. Na stolku optického mikroskopu je umístěn vzorek, který je v případě měření v transmisi zespodu ozářen zdrojem bílého světla – transmisní spektrum bílého světla, které bylo při měření použito, pokrývalo vlnové délky (380 – 934) nm. Toto světlo je fokusováno tak, aby nejprve procházelo zkoumaným vzorkem a následně je vedeno optickým vláknem do spektrometru, kde nejprve prochází štěrbinou, jejíž šířku je nutné optimálně nastavit, aby při měření nedocházelo k přesycení detektoru. Světlo, které projde štěrbinou, dále pokračuje na difrakční mřížku, na níž dochází k spektrálnímu rozkladu, jež je způsoben úhlovou disperzí. Schopnost mřížky spektrálně rozložit dopadající světlo je přímo úměrná šířce drážek, z nichž je mřížka tvořena [41, s 32]. Rozlišovací schopnost mřížky definovaná jako rozdíl vlnových délek, které jsme schopni odlišit, je nepřímo úměrná schopnosti spektrálního rozkládání mřížky, a můžeme tedy říct, že čím menší je šířka drážky, tím lepší je rozlišení [41, s. 31]. Spektrálně i prostorově rozložené světlo dopadá na detektor, kde jsou pro vybraný interval vlnových délek zaznamenávány energetická kvanta elektromagnetického záření, jejichž počet je úměrný intenzitě světla.

Samotné měření probíhá tak, že je nejprve naměřeno spektrum pozadí, jehož měření probíhá při zacloněné vstupní štěrbině do spektrometru – toto pozadí je odečítáno od všech následně měřených hodnot. Poté je měřeno referenční spektrum

na vzorku tvořeným pouze substrátem bez kovové vrstvy a struktur, protože samotný zdroj má po průchodu substrátem určitou spektrální závislost intenzity prošlého světla. Následující měření provedena na zkoumaném vzorku pro jednotlivá pole struktur. Výsledná spektra, jež jsou konečně prezentována v této práci, jsou pak získána vydělením spektrální transmisivity pro vzorek s nanostrukturami hodnotami referenčního spektra. Tato data nazýváme jako relativní transmisivitu, která vypovídá o vlivu polí nanostruktur na jimi prošlé světlo. Ve všech následujících grafech je pro názornost každá transmisní křivka zaznačena takovou barvou, která byla pro dané pole struktur pozorována optickým mikroskopem.

5.2 Vliv tvaru základní buňky

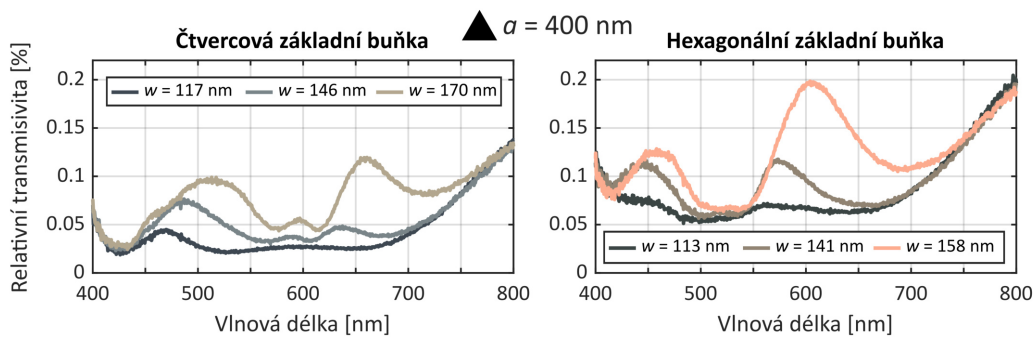
Všechny tvary struktur, které byly zmíněny v části o výrobě, byly vyrobeny se dvěma tvary základní buňky – čtvercovou a hexagonální. Pro zkoumání vlivu tohoto faktoru na relativní transmisivitu vyrobených filtrů byly vybrány struktury všech tvarů s konstantní periodou $a = 450$ nm. Grafy relativní transmisivity pro tyto struktury můžeme vidět na obrázku 5.1, nad každým grafem je znázorněno, o jaký typ struktury se jedná, charakteristický rozměr struktury w a perioda (středová vzdálenost struktur) a .



Obr. 5.1: Relativní transmisivita pro různých tvarů s konstantní periodou $a = 450$ nm pro čtvercovou i hexagonální základní buňku.

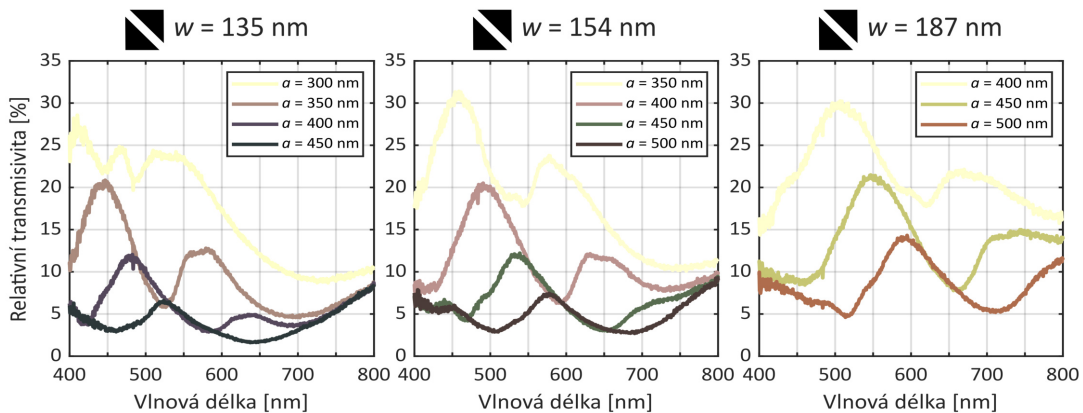
Pro transmisní spektra všech tvarů s hexagonální základní buňkou, jejichž transmisivita je na obrázku 5.1 naznačena čárkovanou čarou, pozorujeme modrých posuv transmisních maxim oproti strukturám se čtvercovou základní buňkou, což je v souladu s rovnicemi (3.1), (3.2) (v řešební části práce). U transmisních spekter čtverců, trojúhelníků, pentagonů i donutů pozorujeme, že při změně základní buňky ze čtvercové na hexagonální dochází ke zvýšení transmisivity. U spektra polí čtverců i trojú-

helníků se u hexagonální základní buňky projevuje snížení transmisivity nejmenšího transmisního maxima – o tomto jevu bylo pojednáno v rešeršní části, kdy bylo díky hexagonální základní buňce dosaženo lépe rozeznatelných barev [19]. Velmi dobře lze zánik nejmenšího transmisního maxima vidět pro struktury tvaru trojúhelníků o konstantní periodě $a = 400$ nm, jejichž grafy relativní transmisivity můžeme pozorovat na obrázku 5.2, přičemž naměřené rozměry struktur jsou uvedeny v legendách těchto grafů. U polí trojúhelníků se čtvercovou základní buňkou pozorujeme tři transmisní maxima, která se při změně základní buňky na hexagonální sjednotí tak, že výsledné transmisní spektrum vykazuje maxima pouze dvě, přičemž zároveň dochází k modrému posuvu.

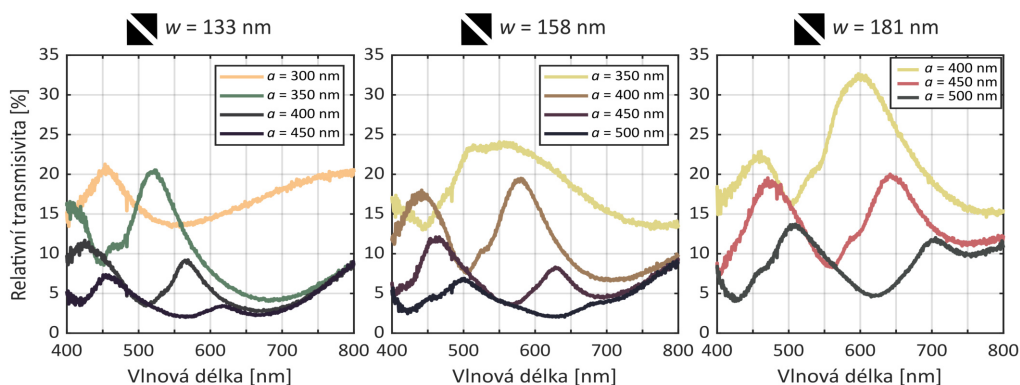


Obr. 5.2: Relativní transmisivita pro struktury ve tvaru trojúhelníku se čtvercovou a hexagonální základní buňkou s konstantní periodou $a = 400$ nm.

U polí rozdělených čtverců, jejichž graf pro struktury se čtvercovou základní buňkou můžeme vidět na obrázku 5.3 a s hexagonální základní buňkou na obrázku 5.4, je vidět opačná tendence – pro největší periody je u hexagonální základní buňky 5.4 zachováno sjednocení píků, zatímco u ostatních je viditelné jejich výraznější rozštěpení. Tento jev by mohl být způsoben vzájemnou interakcí mezi polovinami rozděleného čtverce, mezi nimiž je udržovaná konstantní vzdálenost 80 nm.



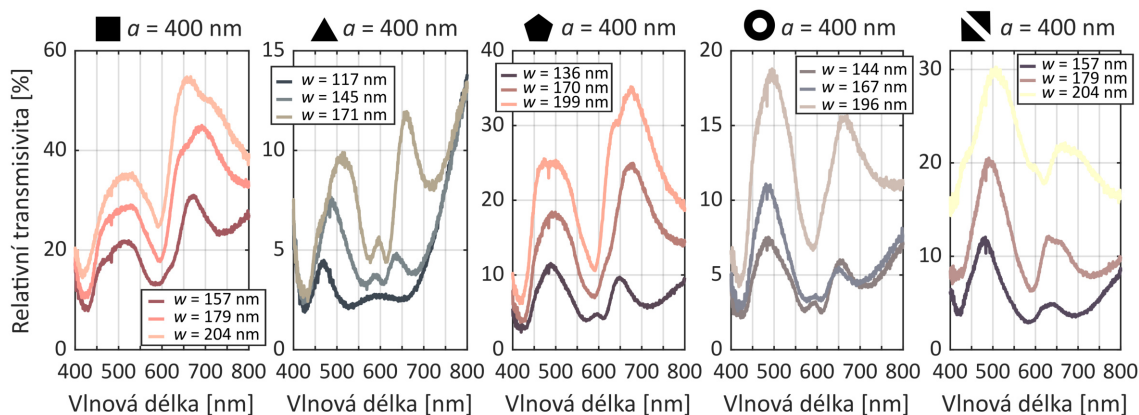
Obr. 5.3: Relativní transmisivita pro struktury ve tvaru rozděleného čtverce se čtvercovou základní buňkou.



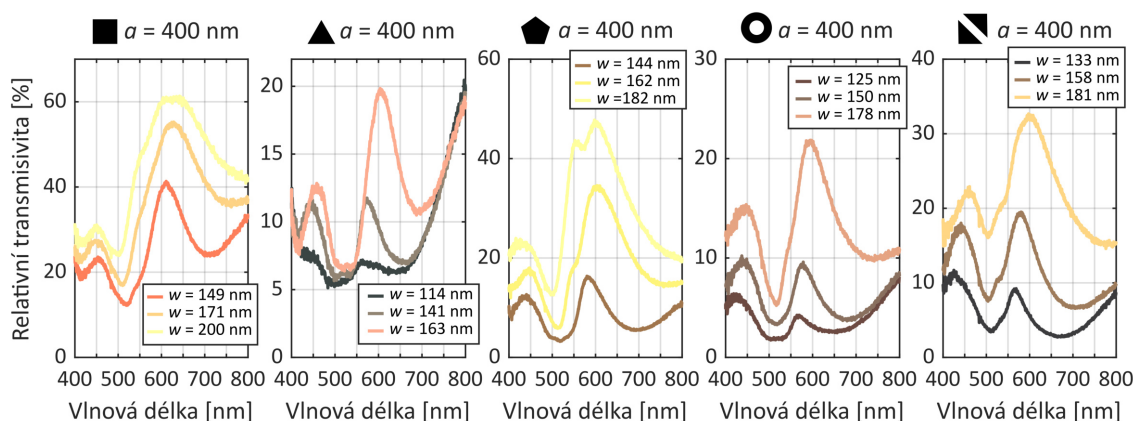
Obr. 5.4: Relativní transmisivita pro struktury ve tvaru rozděleného čtverce s hexagonální základní buňkou.

5.3 Vliv velikosti struktur

Jedním z dalších vlivů na optické vlastnosti filtrů je velikost struktur. Pro zkoumání tohoto faktoru byla zvolena konstantní perioda $a = 400$ nm a zkoumány byly tvary, jejichž charakteristické rozměry byly v návrhu 150 nm, 175 nm a 200 nm. V legendách grafů transmisivity pixelů se čtvercovou (obrázek 5.5) a hexagonální (obrázek 5.6) základní buňkou vystupují experimentálně zjištěné rozměry nanostruktur, jež tyto pixely tvoří. V souladu s předešlými experimenty [21] pozorujeme, že při zvětšujícím se rozměru struktury dochází ke zvýšení relativní transmisivity bez ohledu na tvar základní buňky a také k rudému posuvu transmisních maxim. V grafech můžeme také vidět, že s nárůstem velikosti struktur se píky transmisních maxim rozšiřují – narůstá jejich plná šířka v polovině maxima. Jednou z žádaných vlastností u optických filtrů je vysoká míra transmisivity a u některých aplikací (například u generování barev) je ale zároveň požadována vysoká selektivita filtru, která



Obr. 5.5: Relativní transmisivita pro všechny vyrobené tvary struktur s konstantní periodou $a = 400$ nm a čtvercovou základní buňkou.

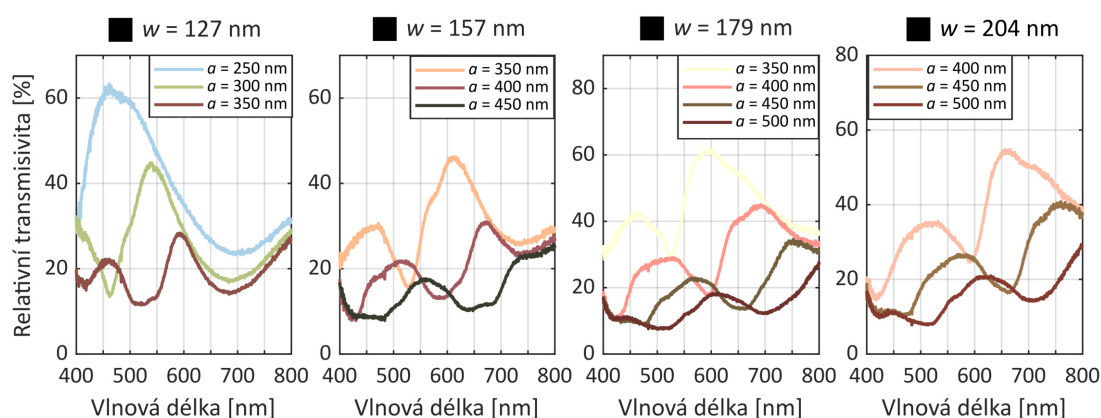


Obr. 5.6: Relativní transmisivita pro všechny vyrobené tvary struktur s konstantní periodou $a = 400$ nm a hexagonální základní buňkou.

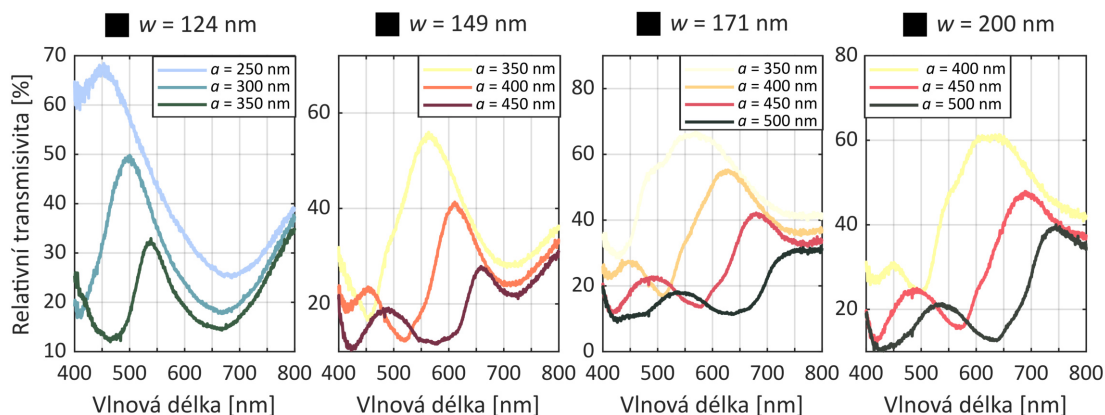
se vyznačuje transmisními maximy o nízké šířce. Právě u zvětšujícího se rozměru struktur je patrné, že simultánní dosažení selektivity i vysoké míry transmisivity je obtížné a patrně pouhou změnou velikosti struktur jen těžko dosažitelné.

5.4 Vliv periody

Pro zkoumání vlivu periody a , což je vzájemná středová vzdálenost dvou nejbližších struktur, na transmisní spektra byly zvoleny struktury ve tvaru čtverců, které byly vyrobeny s největší přesností vzhledem k návrhu, kdy jejich rozměr vykazuje pro čtvercovou i hexagonální základní buňky maximální odchylku ± 10 nm. Relativní transmisní spektra můžeme vidět pro čtvercovou základní buňku na obrázku 5.7 a pro hexagonální základní buňku 5.8. V názvech grafů jsou uvedeny průměrné rozměry struktur w pro všechny zobrazené periody.



Obr. 5.7: Relativní transmisivita pro struktury ve tvaru čtverce se čtvercovou základní buňkou.

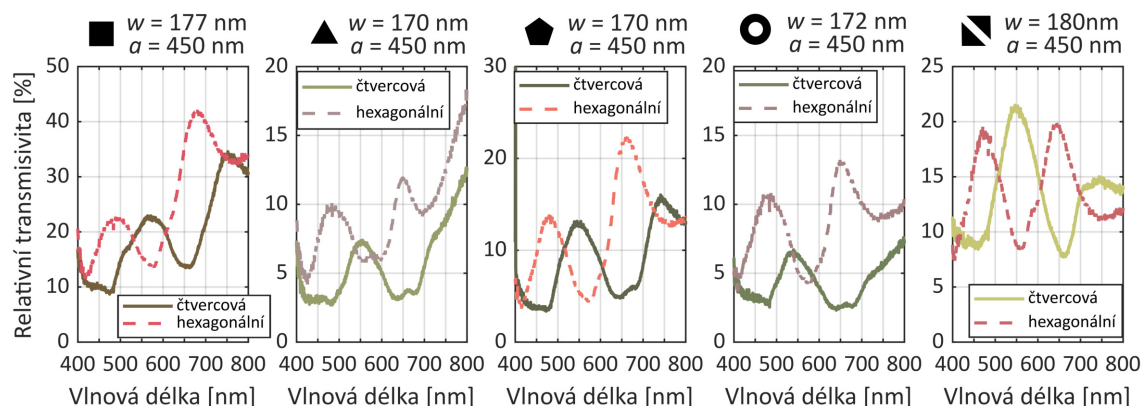


Obr. 5.8: Relativní transmisivita pro struktury ve tvaru čtverce s hexagonální základní buňkou.

Pro všechny rozměry struktur bez ohledu na tvar základní buňky můžeme pozorovat, že se zvětšující se periodou dochází k rudému posuvu transmisních maxim, což je v souladu s poznatky uvedenými v řešerské části, a zároveň dochází také k poklesu transmisivity. Pokles transmisivity je dán tím, že při zachování velikosti pixelu dochází se zvětšující se periodou k úbytku množství děr tvořící pixel, jimiž by světlo mohlo procházet.

5.5 Vliv tvaru struktur

Jako poslední byl zkoumán vliv tvaru struktury na transmisní spektra filtru. Pro tyto účely byly vybrány struktury s konstantní periodou $a = 450$ nm s rozměry w v rozsahu intervalu (175 ± 5) nm. Spektra jednotlivých struktur pro hexagonální i čtvercovou základní buňku můžeme vidět na obrázku 5.9.



Obr. 5.9: Relativní transmisivita pro struktury různých tvarů s konstantní periodou 450 nm a rozměrem w v intervalu (175 ± 10) nm se čtvercovou i hexagonální základní buňkou.

Největší transmisivitu bez ohledu na tvar základní buňky vykazovaly čtverce, u nichž je pozice transmisních maxim srovnatelná s pozicí těchto maxim u pentagonů. Maximální hodnota transmisivity u pentagonů je ovšem ve srovnání se čtverci poloviční. Nejnižší míra transmisivity byla zaznamenána pro trojúhelníky a donuty, u nichž opět pozorujeme umístění transmisních maxim na velmi blízkých vlnových délkách. Přibližně poloviční hodnotu transmisivity oproti čtvercům vykazují rozdělené čtverce, které navíc disponují velmi dobře definovanými píky transmisních maxim díky výraznému minimu, které je odděluje. Jak jsem již zmínila v předchozí části, jednou z vlastností, na níž se u optických filtrů cílí, jsou dobře definovaná transmisní maxima zajišťující selektivitu filtru. Z tohoto důvodu, a také pro vybočující chování při změně tvaru základní buňky, by struktury rozdělených čtverců i přes svou průměrnou hodnotu maximální transmisivity zasloužily další zkoumání.

Závěr

Jedním z cílů této bakalářské práce bylo navrhnout a vyrobit optický filtr tvořený plazmonicky aktivními nanostrukturami. Vyrobený optický filtr byl tvořen hliníkovou vrstvou o tloušťce (93 ± 2) nm na substrátu taveného křemene, který byl zvolen pro svou vysokou transmisivitu v optické části spektra. Do kovové vrstvy byly následně za použití pozitivního rezistu vepsány pomocí elektronové litografie struktury různých tvarů – konkrétně čtverce, trojúhelníku, pentagonu, donutu a rozděleného čtverce. Tyto struktury byly uspořádány do polí (pixelů) o velikosti $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$, v rámci nichž se měnila velikost struktur v rozsahu (125–200) nm s krokem po 25 nm a vzájemná středová vzdálenost (perioda) v rozsahu (250 – 500) nm. Všechny typy struktur byly také vyrobeny pro dvě základní vzájemná uspořádání (základní buňku) – čtvercové a hexagonální. Tvary a rozměry nanostruktur tvořící optický filtr byly následně analyzovány za použití skenovacího elektronového mikroskopu. Svou velikostí nejlépe odpovídaly návrhu pole tvořená čtverci a pole tvořená pentagony. U ostatních struktur byla zvolena příliš nízká proudová dávka a struktury tak byly menší oproti předpokládaným rozměrům. Tento faktor se v následné analýze nejevil jako velká překážka díky tomu, že každá struktura byla vyrobena v několika kombinacích rozměru struktury a periody, čímž se podařilo najít struktury, jejichž rozměry i perioda se velmi dobře shodovali. Tento faktor byl obzvláště důležitý pro analýzu vlivu tvaru struktur na optické vlastnosti filtru, jež je zmíněn v poslední části této práce.

Optické vlastnosti vyrobených filtrů byly analyzovány pomocí transmisní optické spektrometrie. Pro získání spekter, která vypovídají o vlivu nanostruktur na světlo, které plazmonickým filtrem projde, byla nejprve měřena transmisivita substrátu a následně měřena transmisivita jednotlivých pixelů. Výsledná spektra relativní transmisivity pak byla získána vydělením spekter pro jednotlivé pixely spektrem substrátu. V rámci analýzy těchto spekter bylo pozorováno hned několik faktorů, které na tvar těchto spekter měly vliv – konkrétně tvar základní buňky, velikost struktur, perioda a tvar struktur. Změna pozorovaná u spekter relativní transmisivity s laděním zmíněných faktorů byla v souladu s řešeršní studií, která se věnovala optickému filtrování pomocí polí plazmonicky aktivních nanostruktur. Tvar struktury, jejíž spektra relativní transmisivity se vymykala řešeršní studii, byl rozdělený čtverec. Pole struktur tohoto tvaru disponovala průměrnou transmisivitou (ve srovnání s poli čtverců, které vykazovaly transmisivitu nejvyšší), ale za to užšími transmisními maximy v porovnání se čtverci. Optický filtr tvořený rozdělenými

čtverci tak poskytoval velmi dobrou transmisivitu a zároveň větší selektivitu, proto by bylo zajímavé věnovat se tomuto tvaru struktury i do budoucna.

Literatura

- [1] MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. 1. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-33150-6.
- [2] KAWATA, S. *Near-field optics and surface plasmon polaritons*. 1. Berlin: Springer, 2001. Topics in applied physics (Springer). ISBN 3540415025.
- [3] KRASNOK, A. E., I. S. MAKSYMOW, A. I. DENISYUK, et al. Optical nano-antennas. *Physics-Uspekhi*. 2013, **56**(6), 539-564 [cit. 2021-5-6]. ISSN 1063-7869. Dostupné z: doi:10.3367/UFNe.0183.201306a.0561.
- [4] BIAGONI, P., J. S. HUANG a B. HECHT. Nanoantennas for visible and infrared radiation. *Reports on Progress in Physics*. 2012, **75**(2) [cit. 2021-5-6]. ISSN 0034-4885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/75/2/024402.
- [5] GU, Y., L. ZHANG, J. K. W. YANG, et al. Color generation via subwavelength plasmonic nanostructures. *Nanoscale*. 2015, **7**(15), 6409-6419 [cit. 2021-5-6]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C5NR00578G .
- [6] FREESTONE, I., N. MEEKS, M. SAX a C. HIGGITT. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*. 2007, **40**(4), 270-277 [cit. 2021-5-4]. ISSN 0017-1557. Dostupné z: doi:10.1007/BF03215599.
- [7] VALSECCHI, Ch. a A. G. BROLO. Periodic metallic nanostructures as plasmonic chemical sensors. *Langmuir*. 2013, **29**(19), 5638-5649 [cit. 2021-5-4]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la400085r.
- [8] CHUNG, T., S. Y. LEE, E. Y. SONG, et al. Plasmonic nanostructures for nano-scale bio-sensing. *Sensors*. 2011, **11**(11), 10907-10929 [cit. 2021-5-4]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s111110907.
- [9] SPACKOVA, B., P. WROBEL, M. BOCKOVA a J. HOMOLA. Optical biosensors based on plasmonic nanostructures: A review. *Proceedings of the IEEE*. 2016, **104**(12), 2380-2408 [cit. 2021-5-6]. ISSN 0018-9219. Dostupné z: doi:10.1109/JPROC.2016.2624340.
- [10] NAIR, S., C. ESCOBEDO a R. G. SABAT. Crossed surface relief gratings as nanoplasmonic biosensors. *ACS Sensors*. 2017, **2**(3), 379-385 [cit. 2021-5-6]. ISSN 2379-3694. Dostupné z: doi:10.1021/acssensors.6b00696.

- [11] SONG, M., D. WANG, S. PEANA, et al. Colors with plasmonic nanostructures: A full-spectrum review. *Applied Physics Reviews*. 2019, **6**(4) [cit. 2021-5-6]. ISSN 1931-9401. Dostupné z: doi:10.1063/1.5110051.
- [12] SHRESTHA, V. R., S. LEE, E. KIM a D. CHOI. Aluminum plasmonics based highly transmissive polarization-independent subtractive color filters exploiting a nanopatch array. *Nano Letters*. 2014, **14**(11), 6672-6678 [cit. 2021-5-4]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl503353z.
- [13] LI, L., J. NIU, X. SHANG, et al. Bright field structural colors in silicon-on-insulator nanostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021, **13**(3), 4364-4373 [cit. 2021-5-4]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c19126.
- [14] VASHISTHA, V., G. VAIDYA, P. GRUSZECKI, et al. Polarization tunable all-dielectric color filters based on cross-shaped Si nanoantennas. *Scientific Reports*. 2017, **7**(1) [cit. 2021-5-4]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-07986-z.
- [15] GENET, C. a T. W. EBBESEN. Light in tiny holes. *Nature*. 2007, **445**(7123), 39-46 [cit. 2021-5-4]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature05350.
- [16] EBBESEN, T. W., H. J. LEZEC, H. F. GHAEMI, et al. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*. 1998, **391**(6668), 667-669 [cit. 2021-5-4]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/35570.
- [17] MARTÍN-MORENO, L., F. J. GARCÍA-VIDAL, H. J. LEZEC, et al. Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays. *Physical Review Letters*. 2001, **86**(6), 1114-1117 [cit. 2021-5-4]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.86.1114.
- [18] GHAEMI, H. F., T. THIO, D. E. GRUPP, et al. Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes. *Physical Review B*. 1998, **58**(11), 6779-6782. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.58.6779
- [19] SUN, L. B., X. L. HU, B. ZENG, et al. Effect of relative nanohole position on colour purity of ultrathin plasmonic subtractive colour filters. *Nanotechnology*. 2015, **26**(30), 1-10 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/26/30/305204.

- [20] VAN DER MOLEN, K. L., F. B. SEGERINK, N. F. VAN HULST a L. KUIPERS. Influence of hole size on the extraordinary transmission through subwavelength hole arrays. *Applied Physics Letters*. 2004, **85**(19), 4316-4318 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: doi:10.1063/1.1815379.
- [21] CHEN, Q. a R. S. CUMMING. High transmission and low color cross-talk plasmonic color filters using triangular-lattice hole arrays in aluminum films. *Optics Express*. 2010, **18**(13), 14056-14062. Dostupné z: doi:10.1364/OE.18.014056.
- [22] INOUE, D., A. MIURA, T. NOMURA, et al. Polarization independent visible color filter comprising an aluminum film with surface-plasmon enhanced transmission through a subwavelength array of holes. *Applied Physics Letters*. 2011, **98**(9) [cit. 2021-5-5]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3560467.
- [23] MEI, S., L. RONG-JUAN, L. ZHI-YUAN, et al. The influence of hole shape on enhancing transmission through subwavelength hole arrays. *Chinese Physics*. 2006, **15**(7), 1591-1594 [cit. 2021-5-5]. ISSN 1009-1963. Dostupné z: doi:10.1088/1009-1963/15/7/036.
- [24] KIM, S., J. KIM, J. PARK a J. NAM. Nonnoble-metal-based plasmonic nanomaterials: Recent Advances and Future Perspectives. *Advanced Materials*. 2018, **30**(42) [cit. 2021-5-5]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201704528.
- [25] BURGE, D. K., J.M. BENNETT, R.L. PECK a H.E. BENNETT. Growth of surface films on silver. *Surface Science*. 1969, **16**, 303-320 [cit. 2021-5-5]. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(69)90026-0.
- [26] KUZMA, A., M. WEIS, S. FLICKYNGEROVA, et al. Influence of surface oxidation on plasmon resonance in monolayer of gold and silver nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2012, **112**(10) [cit. 2021-5-13]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4767688
- [27] JAIN, P. K., X. HUANG, I. H. EL-SAYED a M. A. EL-SAYED. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Accounts of Chemical Research*. 2008, **41**(12), 1578-1586 [cit. 2021-5-5]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar7002804.

- [28] WEST, P. R., S. ISHII, G. V. NAIK, et al. Searching for better plasmonic materials. *Laser & Photonics Reviews*. 2010, **4**(6), 795-808 [cit. 2021-5-5]. ISSN 18638880. Dostupné z: doi:10.1002/lpor.200900055.
- [29] AYAS, S., A. E. TOPAL, A. CUPALLARI, et al. Exploiting native Al₂O₃ for multispectral aluminum plasmonics. *ACS Photonics*. 2014, **1**(12), 1313-1321 [cit. 2021-5-5]. ISSN 2330-4022. Dostupné z: doi:10.1021/ph500330x.
- [30] YOKOGAWA, S., S. P. BURGOS a H. A. ATWATER. Plasmonic color filters for CMOS image sensor applications. *Nano Letters*. 2012, **12**(8), 4349-4354 [cit. 2021-5-5]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl302110z.
- [31] CHEN, Q., D. CHITNIS, K. WALLS, et al. CMOS photodetectors integrated with plasmonic color filters. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2012, **24**(3), 197-199 [cit. 2021-5-5]. ISSN 1041-1135. Dostupné z: doi:10.1109/LPT.2011.2176333.
- [32] GÉRARD, D. a S. K. GRAY. Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015, **48**(18) [cit. 2021-5-5]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/48/18/184001.
- [33] BORDO, K. a H. RUBAHN. Effect of deposition rate on structure and surface morphology of thin evaporated Al films on dielectrics and semiconductors. *Materials Science*. 2012, **18**(4), 313-317 [cit. 2021-5-5]. ISSN 1392-1320. Dostupné z: doi:10.5755/j01.ms.18.4.3088.
- [34] Allresist. *Haftvermittler AR 300-80 (neu)*. Dostupné z: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2020/04/AR300-80neu_HMDS_deutsch_Allresist_Produktinformation.pdf
- [35] Allresist. *E-Beam resist AR-P 6200-Serie (CSAR 62)*. Dostupné z: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2020/03/AR-P6200_CSAR62_Deutsch_Allresist_Produktinformation.pdf
- [36] Allresist. *E-Beam resist AR-PC 5090.02 (Electra 92)*. Dostupné z: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2020/03/AR-PC5090_5091_Electra92_Deutsch_Allresist_Produktinformation.pdf

- [37] LINDQUIST, N. C., P. NAGPAL, K. M. MCPEAK, et al. Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics. *Reports on Progress in Physics*. 2012, **75**(3) [cit. 2021-5-5]. ISSN 0034-4885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/75/3/036501.
- [38] CUI, Z. *Nanofabrication: Principles, capabilities and limits*. 1. Boston, MA: Springer US, 2008. ISBN 978-0-387-75576-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-75577-9.
- [39] Allresist. *Entwickler AR 600-546*. Dostupné z: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2020/03/AR600-50-51-55-56-546-548-549_deutsch_Allresist_Produktinformation.pdf
- [40] Allresist. *Remover AR 600-71*. Dostupné z: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2020/03/AR600-70-71_300-70-72-73-76_deutsch_Allresist_Produktinformation.pdf
- [41] PALMER, C., LOEWEN, E. G. *Diffraction grating handbook*. 5. New York, Thermo RGL, 2005.